



Tratamento de Efluentes da Indústria Farmacêutica por Processos Avançados de Oxidação

Jorge Agostinho Ferreira Dias

Relatório Final do Trabalho de Dissertação apresentado à
**Escola Superior de Tecnologia e Gestão
Instituto Politécnico de Bragança**

para obtenção do grau de Mestre em

Engenharia Química

Novembro de 2011

**Tratamento de Efluentes da Indústria Farmacêutica por
Processos Avançados de Oxidação**

Jorge Agostinho Ferreira Dias

**Novembro
2011**

Tratamento de Efluentes da Indústria Farmacêutica por Processos Avançados de Oxidação

Jorge Agostinho Ferreira Dias

Relatório Final do Trabalho de Dissertação apresentado à
Escola Superior de Tecnologia e Gestão
Instituto Politécnico de Bragança

para obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química

Orientador:

Professor Doutor Helder Teixeira Gomes

Co-Orientador:

Professor Doutor Joaquim Luís Bernardes Martins de Faria

Novembro de 2011

Agradecimentos

Um agradecimento muito especial ao Professor Doutor Helder Teixeira Gomes pelos conhecimentos científicos transmitidos ao longo deste trabalho e sobretudo pela enorme disponibilidade, empenho, competência e paciência que sempre demonstrou.

Ao Professor Doutor Joaquim Luís Faria, agradeço o seu acompanhamento e a oportunidade concedida para a realização deste trabalho no Laboratório de Catálise e Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Ao Doutor Adrián Silva pela disponibilidade sempre demonstrada, cuja contribuição académica foi fundamental para o desenvolvimento do trabalho realizado.

Ao Doutor Bruno Machado e Engenheiro Ricardo Segundo, pelo companheirismo, partilha e apoio dado a nível técnico.

Ao Professor Doutor José Luís Figueiredo, director do Laboratório de Catálise e Materiais, por ter disponibilizado a utilização dos recursos técnicos desta unidade para a realização do trabalho.

Quero aqui manifestar também o meu agradecimento a todos os investigadores do Laboratório de Catálise e Materiais, pela disponibilidade e partilha de conhecimentos que foram úteis na realização do trabalho.

Aos meus Pais, Luís e Rosa e Irmão, Bruno pelo apoio inestimável que sempre evidenciaram para o meu sucesso académico.

À minha esposa, Fátima, por todo o apoio incansável e incondicional, pelo seu Amor e paciência, agradeço de uma forma especial.

Resumo

Neste trabalho, estudou-se a hipótese de tratamento de um efluente real proveniente de uma unidade industrial farmacêutica (CQO \approx 12000 ppm; TOC \approx 4500 ppm), por processos avançados de oxidação, mais especificamente, por oxidação por via húmida (WAO) e catalítica (CWAO), oxidação fotoquímica no ultravioleta (UV), no ultravioleta-visível na ausência (UV-Vis) e na presença de um co oxidante (UV-Vis/H₂O₂), foto-Fenton (UV-Vis/H₂O₂/Fe²⁺), oxidação fotocatalítica no ultravioleta-visível UV-Vis/TiO₂, e no ultravioleta (UV/TiO₂).

No ensaio de WAO, obteve-se uma remoção de TOC de 21% após 180 min de reacção. Nos ensaios de CWAO, utilizaram-se como catalisadores, xerogeis de carbono, preparados por policondensação do resorcinol com formaldeído e catalisadores de platina suportada em xerogel de carbono. Com estes catalisadores, obteve-se uma remoção de TOC de 18% e 27%, respectivamente.

Nos ensaios de UV-Vis e UV-Vis/H₂O₂, foram obtidos bons resultados, principalmente para o ensaio de UV-Vis, onde foi possível uma remoção de TOC de 53%. A adição de H₂O₂ ao processo conduziu a uma ligeira diminuição na remoção de TOC. Considerando a utilização do catalisador de TiO₂, um material semiconductor, em alternativa à adição de H₂O₂ no processo UV-Vis (UV-Vis/TiO₂), a remoção de TOC obtida após 180 min foi de 50%.

Os melhores resultados, em termos de remoção de TOC foram obtidos com a utilização do processo foto-Fenton (UV-Vis/H₂O₂/Fe²⁺), com uma remoção de TOC de 58% (4500 mg L⁻¹ H₂O₂; 75 mg L⁻¹ Fe²⁺).

Para os ensaios com a utilização de radiação UV (UV e UV/TiO₂), o melhor resultado foi obtido com a utilização do processo UV/TiO₂, com 33% de remoção de TOC. Estudos realizados com efluente diluído 10X, por UV-Vis, UV-Vis/TiO₂ e na ausência de radiação, permitiu concluir que não existem melhorias relativamente aos melhores resultados obtidos com o efluente não diluído, sendo que o processo UV-Vis se destacou com 56% na remoção de TOC.

Palavras-chave: Efluentes da Indústria Farmacêutica; Processos Avançados de Oxidação; Foto-Fenton; CWAO.

In this work, the main objective was to study the possibility of treating a real effluent from a pharmaceutical plant ($\text{COD} \approx 12,000 \text{ ppm}$ and $\text{TOC} \approx 4500 \text{ ppm}$) by different advanced oxidation processes, more specifically, by wet air oxidation (WAO) and catalytic wet air oxidation (CWAO), photochemical oxidation with ultraviolet irradiation (UV), ultraviolet-visible (UV-Vis) and ultraviolet-visible in the presence of a co oxidant (UV-Vis/ H_2O_2), photo-Fenton (UV-Vis/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), ultraviolet-visible photocatalytic oxidation (UV-Vis/ TiO_2), and ultraviolet photocatalytic oxidation (UV/ TiO_2).

In the WAO test, a TOC removal of 21% after 180 min of reaction was obtained. In the CWAO tests, carbon xerogels prepared by polycondensation of resorcinol with formaldehyde and platinum supported on carbon xerogel were used as catalysts. TOC removals of 18% and 27% after 180 min was obtained when using the carbon xerogel and the platinum supported carbon xerogel catalysts, respectively.

In the tests carried out with UV-Vis and UV-Vis/ H_2O_2 , promising results were obtained, mainly with UV-Vis, where a TOC removal of 53% after 180 min of reaction was achieved. The addition of H_2O_2 to the process led to a slight decrease in TOC removal. Considering the use of a TiO_2 catalyst, a semiconductor material, as an alternative to the addition of H_2O_2 , in the UV-Vis (UV-Vis/ TiO_2) process, the TOC removal after 180 min was 50%.

The best results in terms of TOC removal were obtained using the photo-Fenton process (UV-Vis/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), with a TOC removal of 58% ($4500 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, $75 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$) after 180 min of reaction.

For the tests considering the use of UV radiation (UV and UV/ TiO_2), the best result were obtained using the UV/ TiO_2 process, with 33% removal of TOC after 180 min of reaction. Degradation studies by UV-Vis, and UV-Vis/ TiO_2 in the absence of light, considering the effluent diluted 10-fold, concluded that there are no improvements to the best results obtained with the undiluted effluent: the UV-Vis process was able to remove 56% of TOC after 180 min of reaction.

Keywords: Pharmaceutical Industry Wastewaters; Advanced oxidation processes; Photo-Fenton; CWAO.

Índice

Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract	vi
Índice	vii
Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xi
Lista de Abreviações	xii
1. Introdução.....	1
1.1 Compostos Farmacêuticos	2
1.2 Indústria Farmacêutica.....	3
1.3 Ocorrência de Compostos Farmacêuticos no Meio Ambiente.....	4
1.4 Impacto e Efeitos dos Resíduos Farmacêuticos no Ambiente.....	4
1.5 Processos Avançados de Oxidação	7
1.5.1 Oxidação Fotoquímica	9
1.5.2 Fotocatálise	10
1.5.3 Ozonização.....	11
1.5.4 Processo de Fenton.....	12
1.5.5 Oxidação Electroquímica	14
1.5.6 Oxidação por Via Húmida e Oxidação Catalítica por Via Húmida	14
1.5.7 Oxidação Catalítica com Peróxido de Hidrogénio	18
1.6 Objectivos do Trabalho.....	19
2. Parte Experimental	20
2.1 Materiais Catalíticos.....	21
2.1.1 Xerogéis de Carbono.....	21
2.1.1.1 Preparação	21
2.1.1.2 Funcionalização	21
2.1.1.3 Isotérmicas de Adsorção de N ₂ a 77 K	22
2.1.1.4 Dessorção a Temperatura Programada	22
2.1.1.5 Microscopia Electrónica de Varrimento	23
2.1.1.6 Determinação do Ponto de Carga Zero.....	23

2.1.2 Pt/CX.....	24
2.1.3 Dióxido de Titânio	24
2.2 Ensaio Reaccional.....	25
2.2.1 Oxidação por Via Húmida e Oxidação Catalítica por Via Húmida	25
2.2.2 Degradação por Simulação de Luz Solar	26
2.2.3 Degradação por Acção de UV.....	27
2.2.4 Métodos de Análise da Mistura Reaccional	28
2.2.4.1 Espectrofotometria de UV/Vis	28
2.2.4.2 Determinação do Teor em Carbono Orgânico Total	28
2.2.4.3 Determinação da Carência Química de Oxigénio.....	29
2.2.4.4 Decomposição de Peróxido de Hidrogénio	29
3. Resultados e Discussão.....	30
3.1 Caracterização dos Xerogéis de Carbono.....	31
3.1.1 Isotérmicas de Adsorção de N ₂ a 77 K.....	32
3.1.2 Dessorção a Temperatura Programada.....	34
3.2 Ensaio com Efluente da Indústria Farmacêutica	37
3.2.1 Ensaio de Oxidação por Via Húmida e Oxidação Catalítica por Via Húmida	37
3.2.2 UV-Vis e UV-Vis/H ₂ O ₂	40
3.2.3 UV-Vis/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (foto-Fenton)	42
3.2.4 UV-Vis/TiO ₂	47
3.2.5 UV e UV/TiO ₂	48
3.2.6 UV-Vis e UV-Vis/TiO ₂ com o Efluente Diluído	50
3.2.7 Resumo Geral dos Resultados Obtidos	52
4. Conclusões.....	53
5. Propostas Trabalho Futuro	56
6. Referências.....	58
7. Anexos	66
7.1 Anexo I – Esquema do Sistema de Reacção WAO/CWAO.....	67
7.2 Anexo II – Esquema do Sistema de Reacção SolarBox	68
7.3 Anexo III – Carência Química de Oxigénio.....	69

Índice de Figuras

Figura 1 - Estrutura química da carbamazepina, do sulfametoxazol e do trimetoprim.....	5
Figura 2 - Esquema representativo do processo de foto-excitação envolvendo uma partícula de um semicondutor.....	10
Figura 3 - Representação gráfica para a determinação do PZC do xerogel de carbono original.	24
Figura 4 - Reactor de alta pressão em aço inoxidável (utilizado na WAO/CWAO).....	25
Figura 5 - Simulador solar.....	26
Figura 6 - Reactor fotoquímico	27
Figura 7 - Micrografia SEM do xerogel de carbono original.....	31
Figura 8 - Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a 77 K para o xerogel de carbono original e para o mesmo material após funcionalização com diferentes concentrações de ácido nítrico a 473 K.	32
Figura 9 - Espectros de TPD do xerogel de carbono original e dos materiais funcionalizados com diferentes concentrações de ácido nítrico a 473 K: (a) libertação de CO e (b) libertação de CO ₂	34
Figura 10 - Efeito do catalisador no processo de oxidação por via húmida.	37
Figura 11 - Remoção da cor através de WAO e CWAO. (a) antes de tratamento; (b) depois de tratamento.	39
Figura 12 - Variação da concentração de carbono orgânico total durante o tratamento do efluente farmacêutico por UV-Vis e UV-Vis/H ₂ O ₂ (Solar Box; Volume = 75 mL; pH = 2.8; TOC ₀ = 4500 mg L ⁻¹ ; T = 298-308 K).	40
Figura 13 - Variação da concentração de carbono orgânico total durante o tratamento do efluente farmacêutico por processo foto-Fenton (Solar Box; Volume = 75 mL; pH = 2.8; TOC ₀ = 4500 mg L ⁻¹ ; T = 298-308 K).	42
Figura 14 - Variação da concentração de carência química de oxigénio durante o tratamento do efluente farmacêutico por processo foto-Fenton (Solar Box; Volume = 75 mL; pH = 2.8; CQO ₀ = 12000 mg L ⁻¹ ; T = 298-308 K).	44
Figura 15 - Variação da concentração de peróxido de hidrogénio durante o tratamento do efluente farmacêutico por processo foto-Fenton (Solar Box; Volume = 75 mL; pH = 2.8; T = 298-308 K).	45
Figura 16 - Variação da concentração de carbono orgânico total durante o tratamento do efluente farmacêutico por processo UV-Vis/TiO ₂ (Solar Box; Volume = 75 mL; pH = 2.8; TOC ₀ = 4500 mg L ⁻¹ ; T = 298-308 K).	47

Figura 17 - Remoção do teor em carbono orgânico total obtido pelos processos UV e UV/TiO ₂ para o efluente farmacêutico em estudo.	48
Figura 18 - Variação da concentração de carbono orgânico total durante o tratamento do efluente farmacêutico (diluição 10X) por processo UV-Vis, UV-Vis/TiO ₂ e na ausência de radiação (Solar Box; Volume = 75 mL; pH = 2.8; TOC ₀ = 4500 mg L ⁻¹ ; T = 298-308 K).	50
Figura 19 - Esquema do sistema de reacção para WAO/CWAO.	67
Figura 20 - Esquema do equipamento de reacção para os ensaios que utilizaram radiação UV-Vis... ..	68
Figura 21 - Curva de calibração para a carência química de oxigénio.....	70

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Fármacos detectados em ambiente aquático.....	3
Tabela 2 - Potenciais de redução de alguns oxidantes.....	8
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do dióxido de titânio utilizado.	24
Tabela 4 - Propriedades texturais do xerogel de carbono original e dos materiais funcionalizados com diferentes concentrações de HNO_3 a 473 K.	33
Tabela 5 - Quantidade total de CO e de CO_2 calculada a partir dos espectros de TPD obtidos com diferentes concentrações de HNO_3 a 473 K e respectiva % de equivalente em O_2 nos grupos funcionais.	35
Tabela 6 - Valores do PZC para os diferentes catalisadores.	36
Tabela 7 - Resultados dos ensaios de WAO e CWAQ.....	38
Tabela 8 - Resultados dos ensaios de UV-Vis e UV-Vis/ H_2O_2	41
Tabela 9 - Resultados dos ensaios de UV-Vis/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (foto-Fenton) na remoção do TOC.....	43
Tabela 10 - Resultados dos ensaios de UV-Vis/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (foto-Fenton) na remoção da CQO.	44
Tabela 11 - Resultados dos ensaios de UV-Vis/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (foto-Fenton) na decomposição de H_2O_2	46
Tabela 12 - Resultado do ensaio de UV-Vis/ TiO_2	47
Tabela 13 - Resultados dos ensaios de UV e UV/ TiO_2	49
Tabela 14 - Resultados dos ensaios (efluente diluído 10X) de UV-Vis, UV-Vis/ TiO_2 e Ausência de radiação	51
Tabela 15 - Resultados obtidos em todos os ensaios experimentais.	52

Lista de Abreviações

AOP – “Advanced Oxidation Processes”/ Processos Avançados de Oxidação
CWAO – “Catalytic Wet Air Oxidation”/ Oxidação Catalítica por Via Húmida
WAO – “Wet Air Oxidation”/ Oxidação por Via Húmida
PZC – “Point of Zero Charge”/ Ponto de Carga Zero
TPD – “Temperature Programed Desorption”/ Dessorção a Temperatura Programada
SEM – “Scanning Electron Microscopy”/ Microscopia Varrimento Electrónica
CXorig – Xerogel de Carbono Original
CXNA0.3 – Xerogel de Carbono funcionalizado com ácido nítrico (0.3mol L^{-1})
Pt/CX – Catalisador Platina suportado em Xerogel de Carbono
UV – Ultravioleta
UV-Vis – Ultravioleta-Visível
TOC/COT - “Total Organic Carbon”/ Carbono Orgânico Total
CQO – Carência Química de Oxigénio
CBO₅ - Carência Bioquímica de Oxigénio, 5 dias
HO• – Radical Hidroxilo

1. Introdução

1.1 Compostos Farmacêuticos

A história das ciências farmacêuticas é impressionante e preenchida de sucesso. Os produtos da indústria farmacêutica ganharam dimensão global, fazendo parte do nosso dia-a-dia. Ajudam-nos a prosseguir no estilo de vida moderno, contribuindo para a nossa saúde e elevada qualidade de vida.

Os compostos farmacêuticos, ou fármacos, constituem um grande grupo de formulações medicinais usadas nos seres humanos e nos animais, onde cada um tem a sua função terapêutica, sendo produzidos para terem um efeito biológico em determinadas concentrações, surgindo como micropoluentes¹ prioritários em distintos compartimentos aquáticos. Os fármacos são introduzidos continuamente no meio ambiente, no solo e em águas superficiais sob a forma de misturas complexas desses compostos com os seus metabolitos, devido à excreção por via urinária ou através das fezes dos seres humanos e animais [1], ao despejo de medicamentos fora de validade em descargas de água não tratadas, ou presentes no tratamento de águas residuais, de efluentes de hospitais e de indústrias farmacêuticas.

Os compostos farmacêuticos têm uma resistência de largo espectro e propriedades inerentes bioactivas, evidenciando a relevância destes compostos em termos de contaminação ambiental [2], constituindo a longo prazo um risco elevado para o meio ambiente, para compartimentos aquáticos e para os organismos terrestres. Na tabela 1 (adaptada de Melo et al., [3]), apresenta-se a classificação, de acordo com a sua actividade terapêutica, do grupo de fármacos mais comuns encontrados no meio aquático.

Nos últimos anos, em especial depois da aplicação de tecnologias avançadas na quantificação analítica [4] (análise laboratorial, HPLC, GC, etc.), têm sido identificados e detectados no meio aquático muitos compostos farmacêuticos em baixas concentrações [4, 5]. São várias as publicações recentes sobre os constituintes farmacêuticos em variados tipos de águas (águas de consumo e águas residuais).

A velocidade a que vai continuar a produção e o livre uso dos fármacos nos próximos 10 a 50 anos é difícil de prever, mas a sua libertação no meio ambiente é de esperar que vá aumentar, especialmente nas grandes economias [6].

¹ Micropoluentes – compostos químicos presentes no meio ambiente em baixas concentrações (ng/L - µg/L).

Tabela 1 – Fármacos detectados em ambiente aquático (adaptada de Melo et al., 2009 [3]).

Indicação Terapêutica	Fármaco (Substância Activa)
Antibióticos	Sulfametoxazol Levofloxacina Amoxicilina Ciproflaxina Tetraciclina Trimetoprim
Bloqueadores beta	Atenolol Propranolol
Anti-inflamatórios	Naproxeno Diclofenaco Cetoprofeno Ibuprofeno
Antidislipídicos	Bezafibrato Fenofibrato Atorvastatina Genfibrozil
Antiepilépticos	Carbamazepina
Contraceptivos	17 α -Ethinilestradiol 17 β -Estradiol

1.2 Indústria Farmacêutica

De um modo geral, a actividade farmacêutica pode ser classificada de acordo com o seguinte processo produtivo: fermentação, síntese orgânica, extracção e formulação. Os efluentes gerados em cada um dos processos produtivos apresentam características distintas e quantidade variada, tendo um carácter sazonal. São efluentes caracterizados por uma fracção orgânica rapidamente biodegradável e compostos refractários que não são removidos por tratamentos biológicos, como no caso dos antibióticos, cujos efluentes apresentam baixa biodegradabilidade [7, 8].

As indústrias farmacêuticas podem ser importantes fontes de geração. Apesar de serem aplicadas, e fortemente controladas, medidas ambientais nos seus processos de produção, escapam para o meio ambiente quantidades mínimas de substâncias activas, das toneladas que são produzidas e usadas anualmente para tratar doenças, para planeamento familiar ou mesmo para fazer face ao stress da vida moderna, não esquecendo as que são utilizadas para os animais [9].

1.3 Ocorrência de Compostos Farmacêuticos no Meio Ambiente em Portugal

Foi publicado recentemente o primeiro estudo em Portugal, realizado ao longo do Estuário do Rio Douro, sobre a monitorização de seis compostos farmacêuticos emergentes, trimetoprim, propranolol, sulfametoxazol, carbamazepina, diazepam e metabolitos activos de fenofibratos e ácido fenofibrico [10].

Os compostos monitorizados foram encontrados pelo menos uma vez no Estuário do Rio Douro em níveis de ng L^{-1} . A carbamazepina foi sempre quantificada em cada uma das amostras do estuário, com concentrações a variar entre 0.37 ng L^{-1} e 178 ng L^{-1} [10]. Estes resultados estão de acordo com dados reportados por diferentes investigadores que estudaram as águas superficiais do Rio Otanabee (Canadá), do Rio Tennessee (EUA), do Rio Somes (Roménia) e dos afluentes do Lago Greifen (Suíça), onde a carbamazepina foi detectada nas seguintes concentrações: 0.7 ng L^{-1} [11], $2.9 - 23.1 \text{ ng L}^{-1}$ [12], $65 - 75 \text{ ng L}^{-1}$ [13] e $30 - 250 \text{ ng L}^{-1}$ [14], respectivamente. Foram também detectadas concentrações entre $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $6.72 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de carbamazepina em amostras de águas superficiais de Berlim e de um pequeno curso de água do Mediterrâneo, o Rio Arco (França) [15, 16].

Em Portugal, entre 2001 e 2005, a carbamazepina foi responsável por 26% do consumo de anticonvulsivos (Infarmed). Além disso, a sua eficiência de remoção em ETARs é muito baixa ($\leq 10\%$), como descrito por Ternes em 1998 [68]. Estes factos, aliada à sua resistência à fotodegradação nas águas de superfície quando comparada com a resistência de outros compostos, explicam a sua presença generalizada em áreas estuarinas do Rio Douro.

A carbamazepina foi o composto mais ubíquo e o único quantificado em níveis elevados de concentração em todos os locais de amostragem [10], confirmando a persistência deste composto, como já referido noutro artigo [17]. Os resultados obtidos no Estuário do Rio Douro indicam a presença de outros compostos, os quais foram identificados mas não quantificados neste estudo, mas presentes na área de intervenção.

A distribuição espacial dos compostos farmacêuticos ao longo do Estuário do Rio Douro mostrou uma tendência geral de maiores concentrações na zona que corresponde à área mais urbanizada [10].

1.4 Impacto e Efeitos dos Resíduos Farmacêuticos no Ambiente

O potencial impacto dos resíduos farmacêuticos no ambiente tem sido alvo de investigação intensa em anos recentes, tornando-se numa importante área emergente de

estudo. Mais de 150 substâncias activas de compostos farmacêuticos têm sido detectadas nos efluentes de águas residuais e em águas superficiais, em concentrações na ordem dos nanogramas por litro até poucos microgramas por litro [18].

A transferência de compostos farmacêuticos dos efluentes de águas residuais para os rios e lagos é um assunto de grande preocupação. Por exemplo, a presença de etinilestradiol e estrogénio, usados em muitos contraceptivos hormonais, são em parte responsáveis pela feminização dos peixes. Outros exemplos de compostos farmacêuticos que afectam os organismos aquáticos incluem o propranolol, o diclofenaco, o genfibrozil, o ibuprofeno e a fluoxetine [19].

São vários os medicamentos usados com persistência ambiental, como a eritromicina, a ciclofosfamida, o naproxeno, o sulfametoxazol ou a sulfasazalina, cuja persistência ultrapassa um ano no meio ambiente. O ácido clofibrico, o principal metabolito do clofibrato, tem a sua persistência no meio ambiente estimada em vinte e um anos e continua a ser detectado em lagos e rios mesmo após a sua retirada do mercado [9].

Normalmente, um medicamento farmacêutico é composto por uma ou várias substâncias activas farmacêuticas, excipientes e aditivos, sais inorgânicos ou outros químicos orgânicos, tais como açúcares, aromas, corantes e pigmentos. Alguns medicamentos, no entanto, contêm excipientes e aditivos químicos de disfunção endócrina. Mesmo pequenas alterações na estrutura química das substâncias activas podem ter um impacto significativo no destino ambiental. São classificados de acordo com a sua actividade biológica e finalidade: antibióticos, usados tipicamente para tratar infecções bacterianas; analgésicos, usados para diminuir a dor; antineoplásticos, usados na terapia do cancro.

Um estudo recente apresentou uma curva de ruptura microbiológica que considerou três compostos farmacêuticos (Carbamazepina, Sulfametoxazol e Trimetoprim) muito refractários (Figura 1), sendo excelentes candidatos para identificação de contaminação nas águas residuais [20].

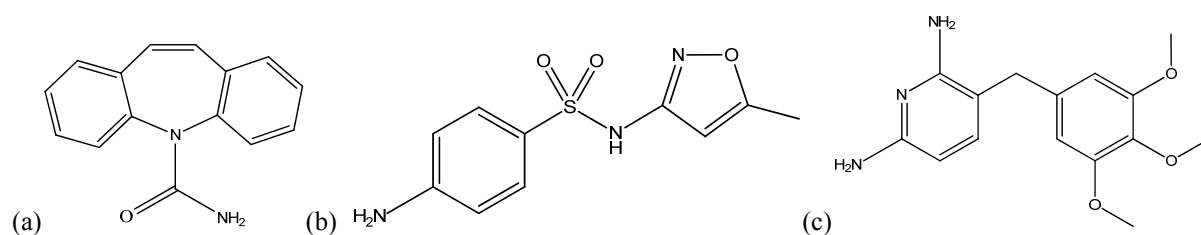


Figura 1 – Estrutura química da Carbamazepina (a), do Sulfametoxazol (b) e do Trimetoprim (c).

Os xenobióticos são compostos bastante persistentes no meio ambiente, tendo sido detectados em águas superficiais [21], águas de consumo [22], oceanos, sedimentos e solos [23].

Os compostos farmacêuticos podem provocar toxicidade, dependendo do composto específico em questão. Os antibióticos podem causar mudanças irreversíveis a longo prazo no genoma dos microrganismos, fazendo-os resistentes, mesmo a baixas concentrações. Mais importante é a presença de compostos que causam disfunção endócrina nos sistemas aquáticos, sendo sabido que causam disfunção no sistema endócrino do ser humano com efeitos cancerígenos e mutagénicos [24].

Se os compostos farmacêuticos e os seus metabolitos e produtos de transformação não forem eliminados durante o tratamento de águas residuais, eles podem entrar no meio aquático e eventualmente entrar na zona de abastecimento de água [6].

Um estudo em unidades industriais na Índia e na China demonstrou o quanto as indústrias farmacêuticas contribuem para a poluição do ambiente com níveis mais elevados do que anteriormente tinham sido reportados. Investigações recentes descobriram que países da Ásia aumentaram as concentrações de várias substâncias activas para o nível das mg L^{-1} em efluentes da indústria farmacêutica [6]. Hyderabad (Índia) é um dos maiores centros de produção de compostos farmacêuticos mundial, que abastece a Europa e os Estados Unidos da América e outras regiões que consomem compostos onde as substâncias activas são genéricos [18].

Larson et al., 2007 [19] demonstraram nas suas investigações que existiam níveis elevados (mg L^{-1}) de vários compostos farmacêuticos no efluente de uma estação de tratamento de águas residuais local. Fick et al., 2009 [18] mostraram claramente que a produção de vários compostos farmacêuticos contaminam a superfície, o solo e a água potável na região investigada e, como previamente demonstrado, continuava a ocorrer a libertação de resíduos farmacêuticos de uma estação de tratamento de águas residuais local. Num dos lagos em estudo, a concentração de ciprofloxacina e de cetirizina excedia a concentração do plasma de sangue humano, 2.5 mg L^{-1} e $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. As águas de nascente e superficiais analisadas apresentam os níveis mais elevados de contaminantes apresentados até à data.

Actualmente, as questões ambientais são um factor muito importante na operação das unidades industriais, constituindo um grande desafio, pois têm que enfrentar leis cada vez mais restritivas quanto aos níveis de poluição permitidos.

Do exposto anteriormente conclui-se que os resíduos e efluentes da indústria farmacêutica constituem um sério problema para o ambiente, em particular para o meio aquático, pois os compostos são extremamente resistentes ao tratamento convencional, através de degradação biológica, sendo necessário recorrer a tecnologias avançadas de tratamento, como os processos avançados de oxidação.

1.5 Processos Avançados de Oxidação

No sentido de desenvolver tecnologias para minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, têm sido realizados vários estudos de forma a permitir, não só a remoção de substâncias contaminantes, mas também a sua completa mineralização. Hoje em dia, a nível mundial, desenvolvem-se em vários países tratamentos e prevenções de emissões de poluentes no ar, água e solo. Nos anos 90, por cada 50-100 kg de resíduos gerados, 1 kg correspondia a compostos farmacêuticos activos [25].

A remoção efectiva das substâncias incluídas nos efluentes residuais é um desafio, devido à variedade de compostos químicos produzidos nos pólos industriais. Na maioria dos casos, as substâncias da indústria farmacêutica são resistentes à degradação biológica. O tratamento biológico não destrói os compostos farmacêuticos em águas, pelo que se têm desenvolvido sistemas não – biológicos para a sua destruição, mais concretamente, processos avançados de oxidação (AOPs) [26].

Neste sentido, os AOPs têm sido uma alternativa para a remoção dos poluentes recalcitrantes/refractários presentes nos efluentes residuais [27], mostrando-se bastante eficazes no processo de descontaminação ambiental. Sistemas químicos e biológicos integrados poderão ser fiáveis na remediação ou remoção dos compostos refractários presentes nos efluentes. No entanto, apesar destas condições, os poluentes ainda persistem após tratamento biológico no efluente, a níveis elevados [28].

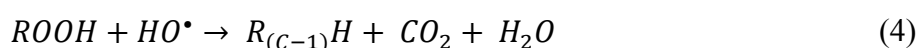
Os processos avançados de oxidação têm sido extensivamente estudados devido ao seu potencial como alternativa ou complemento aos processos convencionais de tratamento de efluentes, uma vez que os radicais hidroxilo (HO^\bullet) gerados são altamente reactivos e pouco selectivos, sendo mais efectivos no tratamento de compostos refractários. O potencial do HO^\bullet ($E^0 = 2.73 \text{ V}$) é muito superior ao dos oxidantes convencionais (Tabela 2), o que o torna muito reactivo na oxidação de uma grande variedade de compostos farmacêuticos.

Tabela 2 – Potenciais de Redução de alguns oxidantes.

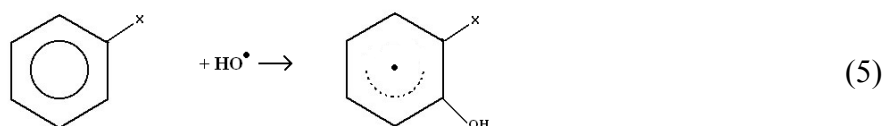
Oxidante	Potencial de Redução
Radical Hidroxilo (HO^\bullet)	2.73
Ozono (O_3)	2.08
Peróxido de Hidrogénio (H_2O_2)	1.78
Oxigénio (O_2)	1.23

Os radicais HO^\bullet são formados a partir de oxidantes como H_2O_2 ou O_3 , sendo que a eficiência dos processos onde intervêm pode ser aumentada pela combinação com catalisadores, radiação ultravioleta (UV) ou visível. Os radicais podem reagir com os contaminantes orgânicos por mecanismos distintos, dependendo da estrutura do composto a estudar.

Se forem hidrocarbonetos alifáticos, estes são passíveis de reacções de abstracção de hidrogénio, produzindo radicais orgânicos que reagem rapidamente com uma molécula de oxigénio, formando radicais peroxilo, que por sua vez, iniciam reacções oxidativas em cadeia, conduzindo o substrato orgânico à produção de CO_2 , H_2O e sais inorgânicos (mineralização) (Equações de 1 a 4) [29, 30].



Se forem compostos orgânicos que contêm ligações π (insaturados e aromáticos) reagem preferencialmente por adição electrofílica, formando radicais orgânicos (Equação 5) [29, 30].



No caso de hidrocarbonetos halogenados ou com alto grau de impedimento estereoquímico, os mecanismos de reacção supramencionados são desfavorecidos e predomina a transferência electrónica (Equação 6) [29, 30].



A investigação e desenvolvimento de processos avançados de oxidação tem sido imensa nos últimos 30 anos, particularmente por duas razões, a diversidade de tecnologias envolvidas e a diversidade de áreas para potenciais aplicações.

Processos chave dos AOPs incluem fotocatalise homogénea e heterogénea baseada em radiação UV ou visível, electrólise, ozonização, processo de Fenton, ultrasons, oxidação por via húmida (WAO), oxidação catalítica por via húmida (CWAO), oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio (CWPO) e oxidação electroquímica [26].

Através de dados de Fatta et al. [4], é possível verificar que o interesse no uso dos AOPs na remoção de compostos farmacêuticos da água tem aumentando, o que se reflecte na quantidade de artigos publicados nos últimos anos.

Dos estudos envolvendo AOPs podem ser retiradas várias observações: os AOPs são aceites como sendo processos eficientes e capazes de destruir completamente os compostos farmacêuticos; os compostos farmacêuticos mais testados são o diclofenaco, a carbamazepina, o sulfametoxazol, o ácido clofíbrico e o 17β -estradiol; têm-se analisado maioritariamente modelos de soluções aquosas enquanto os efluentes reais provenientes das unidades da indústria farmacêutica têm recebido menos atenção.

1.5.1 Oxidação Fotoquímica

Envolve a interacção da luz natural ou artificial com a molécula alvo e a indução da reacção fotoquímica que leva à degradação directa. O tratamento por UV é tradicionalmente utilizado para a desinfecção de águas, apresentando vantagens sobre o cloro, minimizando a formação de sub-produtos. Estudos recentes tentam perceber a fotoquímica dos compostos farmacêuticos.

A eficiência da fotólise é usualmente aumentada quando a irradiação é combinada com peróxido de hidrogénio, um forte oxidante, o qual origina radicais HO^{\bullet} na dissociação fotolítica, facilitando o processo de degradação [26].

1.5.2 Fotocatálise

A fotocatalise heterogénea tem a sua origem na década de setenta quando começou a ser desenvolvida investigação sobre células foto-electroquímicas com o objectivo de produzir combustíveis a partir de materiais mais baratos, visando a transformação da energia solar em energia química.

A aplicação da fotocatalise à descontaminação foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis, que demonstraram a mineralização total do clorofórmio e do tricloroetileno em iões inorgânicos durante a iluminação de uma suspensão de TiO_2 . Este trabalho despertou o estudo da fotocatalise heterogénea e da sua potencialidade na destruição de poluentes. O princípio da fotocatalise heterogénea envolve a activação de um semiconductor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. O semiconductor é caracterizado por bandas de valência (BV) e por bandas de condução (BC) sendo a diferença de energia existente entre elas chamada de “bandgap”.

A representação esquemática do processo de foto-excitação envolvendo uma partícula de semiconductor é mostrada na Figura 2. A absorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap” resulta na transferência de um electrão da banda de valência para a banda de condução com geração simultânea de um buraco (h^+) na banda de valência.

Estes buracos mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2.0 a + 3.5 V, suficientemente positivos para gerar radicais HO^\bullet a partir das moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico [35].

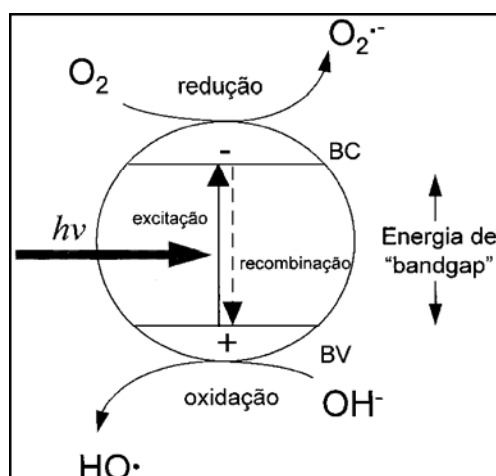


Figura 2 – Esquema representativo do processo de foto-excitação envolvendo uma partícula de um semiconductor [35].

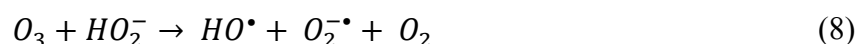
Utilizam-se normalmente materiais semicondutores como catalisadores em processos fotoquímicos, para os quais se destaca uma elevada eficiência destes materiais na degradação de vários tipos de compostos orgânicos. Este tipo de material possui uma estrutura sólida cristalina, apresentando uma condutividade eléctrica intermédia entre os materiais condutores e os isolantes. Quando estes materiais semicondutores se apresentam na sua forma cristalina, a banda na qual se dispõem os electrões designa-se banda de valência. Se fornecer energia (calor ou luz) superior à energia de ligação covalente do cristal os electrões da banda de valência são transferidos para uma banda de energia superior designada banda de condução, formando-se um buraco.

O dióxido de titânio é um semicondutor com um hiato entre a banda de valência e a banda de condução de aproximadamente 3.5 eV. Esta energia corresponde à energia de um fóton de comprimento de onda inferior a 400 nm, pelo que o TiO₂ no seu estado sólido apresenta uma forte absorção abaixo daquele valor.

O dióxido de titânio tem vindo a ser extensivamente utilizado como fotocatalisador em aplicações ambientais. A sua foto-estabilidade, não toxicidade, o seu custo reduzido e a sua insolubilidade em água sob a maioria das condições fazem deste material (especialmente na sua forma de anátase) o fotocatalisador de eleição na maioria dos processos fotocatalíticos de degradação de compostos orgânicos.

1.5.3 Ozonização

O ozono pode actuar na oxidação de contaminantes por um mecanismo directo ou indirecto. No primeiro mecanismo, a molécula de ozono reage directamente por ataque electrolítico a átomos com uma densidade de carga negativa ou a insaturações. O mecanismo indirecto envolve a produção de radicais HO[•] em meio alcalino, formados pela decomposição do ozono (Equações 7 a 9) [3, 8].



A principal vantagem em utilizar O₃ para gerar radicais HO[•] é que o seu coeficiente de absorção molar ($\epsilon_{254} = 3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) é bem maior que o do H₂O₂ ($\epsilon_{254} = 191 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), permitindo a sua aplicação ao tratamento de efluentes com elevada absorvância. A

performance do tratamento aumenta quando é combinado com irradiação solar, peróxido de hidrogénio ou complexos de ferro ou cobre, que actuam como catalisadores [3, 8, 31].

Neste contexto, o processo de ozonização mostra ser uma alternativa para o tratamento de efluentes farmacêuticos, constituídos por compostos refractários [28]. A degradação de amoxicilina, de bezafibrato, de diclofenaco, de ibuprofeno e de paracetamol com concentrações entre 1.51 e 365 mg L⁻¹ foi estudada aplicando o processo de ozonização, mostrando-se eficiente na oxidação destes compostos farmacêuticos (> 90%) [3].

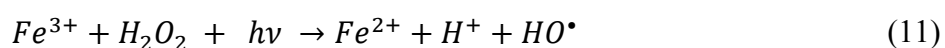
1.5.4 Processo de Fenton

É um dos processos avançados de oxidação mais antigos e mais estudados. Em 1894, Fenton estudou a reacção que se encontra envolvida neste processo, mas, só no final da década de 1960 é que se iniciou a sua aplicação como processo oxidante para destruir compostos orgânicos tóxicos.

No processo de Fenton ocorre oxidação homogénea na presença de ferro ou iões férricos com peróxido de hidrogénio, envolvendo reacções em cadeia de radicais livres, os quais produzem radicais HO[•] (Equação 10).



É considerada como uma reacção de oxidação catalisada por metal, na qual o ferro actua como catalisador [32]. A eficiência do processo é optimizada a um pH de solução entre 2 e 4 e depende da razão entre reagentes e catalisador, CQO:H₂O₂:catalisador. No entanto, a eficiência do processo de Fenton pode ser aumentada na presença de radiação UV (foto-Fenton), havendo mais produção de radicais HO[•], uma vez que há regeneração de Fe (II) para a reacção com H₂O₂ [21].



O pH do meio tem um papel muito importante na eficiência dos processos de Fenton e foto-Fenton. Valores acima de 3 fazem com que o Fe (III) começa a precipitar na forma de hidróxido insolúvel; abaixo de 2.5, as altas concentrações de H⁺ podem sequestrar radicais HO[•] (Equação 12). A necessidade de controlo de pH é a maior limitação deste processo.



Para ultrapassar esta limitação têm sido estudadas algumas estratégias, como por exemplo a utilização de complexos de ferro com o objectivo de estabilizar o pH em valores próximos da neutralidade, bem como a imobilização de Fe em membranas. A utilização do processo de Fenton ou foto-Fenton com o ferro imobilizado em membranas ou em outros suportes apresenta vantagens no que toca à reutilização do ferro. Os complexos de ferro, além de permitirem a utilização do processo de Fenton numa gama mais ampla de pH, contribuem de igual modo para o aumento da eficiência de absorção da luz, pois alargam a banda de absorção para a região do visível. O ferrioxalato de potássio (FeOx) é um complexo de Fe (III) estudado em aplicações fotoquímicas como no foto-Fenton [30].

Na presença de ferrioxalato há geração contínua de Fe^{2+} , que reage rapidamente com o peróxido de hidrogénio e impede a formação de outros radicais menos oxidantes.

Segundo vários autores, a concentração mínima de ferro para que a reacção de Fenton se inicie varia entre 3 e 15 mg L⁻¹. Com o aumento da concentração de ferro, a taxa de degradação de compostos orgânicos também aumenta, porém, a partir de uma dada concentração, um aumento na dosagem de ferro torna-se ineficiente. Este facto leva a crer que existe uma quantidade óptima de catalisador a utilizar. Vários estudos indicam que a razão molar óptima de Fe:H₂O₂ varia entre 1:5 a 1:25 [33].

A escolha de uma concentração óptima de H₂O₂ nos processos de Fenton e foto-Fenton é importante a partir de um ponto de vista prático e económico, contudo não há consenso sobre aquela que fornece os melhores resultados [34]. Quanto à temperatura, é um processo que decorre normalmente a uma temperatura próxima do ambiente (até 303 K), permitindo custos processuais muito reduzidos.

A degradação dos compostos farmacêuticos amoxicilina, bezafrato, paracetamol e tetraciclina foi estudada num efluente, utilizando o processo Foto-Fenton sob irradiação solar. Observou-se uma degradação superior a 95% para todos os compostos farmacêuticos em intervalos de tempo de 5 min, como máximo. É um processo que apresenta versatilidade quanto à utilização de diferentes fontes de radiação, uma vez que aquando da utilização de lâmpadas de radiação UV, o processo mostrou-se eficiente para a degradação de compostos farmacêuticos, como diclofenaco, metronidazol e sulfametoxazol.

O processo de Fenton, na maioria dos casos, é capaz de mineralizar uma fracção substancial dos efluentes, ficando menos tóxico e mais ameno para pós-tratamento biológico, é um processo cujo sistema é fácil de trabalhar e de operar.

1.5.5 Oxidação Electroquímica

A oxidação electroquímica em ânodos de grafite, de Pt, de TiO_2 , de IrO_2 , de PbO_2 , de várias ligas baseadas em Ti e mais recentemente de boro impregnado em eléctrodos de diamante (BDD – Boron-doped diamond) na presença de um electrólito apropriado (geralmente NaCl) tem sido aplicada à descontaminação de diversos efluentes orgânicos, incluindo muito recentemente efluentes farmacêuticos [26].

São dois os mecanismos responsáveis pela degradação electroquímica da matéria orgânica, nomeadamente: oxidação anódica directa, onde os poluentes são adsorvidos na superfície do ânodo e destruídos pela transferência de electrões na reacção anódica, e oxidação indirecta na massa do líquido que é mediada pelos oxidantes formados electricamente, tais como cloro, hipoclorito, radicais HO^\bullet , ozono e peróxido de hidrogénio.

A performance do eléctrodo de trabalho, o tipo de suporte do electrólito e a corrente aplicada são parâmetros críticos de operação. Outros factores importantes são o pH do efluente e a sua concentração inicial.

Nos últimos anos, os ânodos BDD receberam grande atenção na oxidação de poluentes, por serem e terem estabilidade química e electroquímica, boa condutividade, e por atingirem boas taxas de mineralização com uma alta taxa de eficiência [36].

Trabalho efectuado mostra que, embora a electrooxidação do ácido clofibrílico sobre Pt tenha sido três vezes mais rápida do que sobre BDD, este último foi mais efectivo/eficaz na mineralização completa a dióxido de carbono e água [37]. Além disso, foi demonstrada a superioridade de BDD sobre Pt e ânodos de carbono vítreo para oxidar 17 β -Estradiol [38].

1.5.6 Oxidação por Via Húmida e Oxidação Catalítica por Via Húmida

A oxidação por via húmida (WAO) é um processo que envolve geração de espécies de oxigénio reactivas, que por sua vez geram radicais HO^\bullet a altas pressões e temperaturas, sendo conhecido como um processo com enorme potencial no tratamento de efluentes contendo um elevado teor de matéria orgânica (CQO entre 10 e 100 g L⁻¹) ou contaminantes tóxicos para os quais a purificação biológica directa é inviável [49].

A WAO tem capacidade para degradar os compostos refractários em compostos mais simples, produtos facilmente tratados por processos biológicos antes de serem lançados para o meio ambiente. Em geral, este processo decorre a temperaturas de reacção (473-593 K) e

pressões (20-200 bar) elevadas e com tempos de residência da fase líquida entre 15-120 min. Nestas condições, a remoção de CQO pode normalmente atingir 75-90% [50].

No processo WAO, os contaminantes orgânicos são degradados em fase líquida, através de um agente oxidante (oxigénio), originando compostos que se espera terem associada uma maior biodegradabilidade ou alternativamente originando uma completa mineralização desses poluentes, em compostos inorgânicos inócuos, como CO₂, H₂O e sais inorgânicos. Ao contrário de outros processos térmicos, a WAO não produz NO_x, SO₂, HCl, dioxinas, furanos, cinzas, etc. A origem da WAO pode ser atribuída ao processo de Strehlenert, surgindo assim a primeira patente de WAO em 1911, aplicada à oxidação de um efluente industrial contendo sulfitos usando ar comprimido a 453 K [50].

Quando usada para mineralização completa de todo o material orgânico a dióxido de carbono, a WAO torna-se um processo com um custo elevado. Consequentemente, é considerada como uma das técnicas mais promissoras e simples para oxidação parcial de poluentes e possível integração com processos biológicos. A eficiência em fase aquosa pode ser melhorada consideravelmente com o uso de catalisadores sólidos ou catalisadores homogêneos [51].

O interesse em métodos inovadores de tratamento de águas residuais baseado na oxidação catalítica tem vindo a crescer rapidamente, já que esta técnica tem confirmado ser um método forte na purificação de águas residuais, como confirmam diversos estudos [27].

Comparando a oxidação por via húmida com a oxidação catalítica por via húmida (CWAO), esta última necessita de menos energia. Devido à presença de catalisador, são conseguidas taxas de oxidação elevadas e, consequentemente, as condições de reacção deixam de ser severas para reduzir a CQO para o mesmo valor que no caso do processo sem catalisador [51].

O primeiro esquema processual para a utilização da tecnologia de CWAO no tratamento de efluentes líquidos surgiu com Katzer et al. [53], que demonstraram que a oxidação catalítica não é economicamente atractiva para valores baixos de CQO, devido à energia necessária para aquecer o efluente. Um efluente com um valor elevado de CQO fornece calor suficiente para que o processo seja auto-sustentável, tornando-se economicamente viável. Para a CWAO, o esquema processual é idêntico ao apresentado na Figura 3, mas neste caso o reactor contém um leito de catalisador. Vários estudos utilizaram a WAO/CWAO, mas poucos incidiram sobre compostos/efluentes farmacêuticos como podemos verificar num artigo de Klavarioti et al. [26], o qual refere apenas um estudo de Gotvajn et al. [54] de uma formulação de efluente diluído da indústria farmacêutica.

De modo a reduzir os custos de operação e de investimento nas unidades de WAO e de forma a minimizar os problemas de corrosão devido às altas temperaturas e pressões (a maioria dos materiais usados na construção estão susceptíveis à corrosão quando os efluentes de entrada têm na sua composição iões cloreto), surgiu a necessidade de desenvolver catalisadores capazes de tornar as condições de operação mais amenas (5-50 bar e 393-493 K), com a mesma eficiência apresentada pelo processo WAO. Outra vantagem na utilização de catalisadores no processo WAO reside no facto destes serem capazes de oxidar compostos refractários como ácido acético e iões amónio, mesmo a baixas temperaturas [51].

No entanto, surgiram questões relativamente à estabilidade dos catalisadores heterogéneos que urgiam serem resolvidas, como a lixiviação do material activo, a perda de área superficial do material de suporte, a possibilidade de envenenamento de centros ativos por monóxido de carbono e a deposição de compostos orgânicos e inorgânicos na superfície do catalisador [51].

Foram desenvolvidos e testados vários catalisadores heterogéneos nas últimas décadas, baseando-se em óxidos metálicos ou metais preciosos suportados. Foram também apresentadas misturas de óxidos metálicos de Cu, de Zn, de Co, de Mn e de Bi exibindo boa actividade, mas foi detectada a lixiviação destes metais [55, 56]. Ao contrário, os catalisadores heterogéneos baseados em metais preciosos depositados em suportes estáveis são menos propensos a lixiviação da substância activa. Ao longo dos anos têm sido investigados catalisadores heterogéneos apresentando alta actividade e estabilidade [57], uma vez que podem ser facilmente removidos por filtração da solução tratada.

Os catalisadores de metais nobres são geralmente mais efectivos do que catalisadores de óxidos de metal para oxidar ácido acético, fenóis e outros ácidos carboxílicos [58], enquanto ambos apresentam maior taxa de oxidação do que a reacção não catalisada. Os óxidos de Al, de Hf, de Zr e de Ti são conhecidos por serem estáveis [59].

Seguindo uma linha de pesquisa bem definida, Gomes et al. demonstraram os excelentes resultados dos catalisadores de platina suportados em diferentes materiais de carbono quando aplicados à remoção de anilina por CWAQ [60]. Gomes et al. [61] num estudo de oxidação da anilina verificaram também que a eficiência de remoção de anilina e a selectividade de mineralização obtida com os materiais de carbono como suporte dos catalisadores de platina eram dependentes do carácter mesoporoso e da concentração de grupos funcionais contendo oxigénio na superfície.

Outros grupos de investigação fizeram referência aos materiais de carbono como sendo catalisadores promissores para o processo CWAO de compostos aromáticos, como fenol e anilina [62] e compostos contendo azoto, como iões amónio e aminas.

Os materiais de carbono são baratos porque podem ser produzidos através de qualquer fonte carbonácea por activação química ou física e por pirólise a altas temperaturas. Normalmente, as matérias-primas usadas são madeira, carvão, lenhina, casca de côco, embora sejam também utilizados como precursores polímeros sintéticos ou resíduos de processamento de petróleo [63].

Encontra-se disponível comercialmente uma ampla variedade de materiais de carbono, como carvão activado granulado, negro de carvão em pó ou grafite.

O carvão activado é uma forma de carbono puro, podendo ser preparado quimicamente através da carbonização e activação simultânea do precursor a 873-1173 K, sendo adicionado a este um agente oxidante (Ex: H_3PO_4 ou ZnCl_2) antes de iniciar o aquecimento. O carvão activado é caracterizado pela sua grande porosidade e pela sua estrutura desordenada, constituída por camadas de grafenos de diferentes tamanhos e orientações. Este sólido contém diferentes tipos de poros: microporos (diâmetro < 2.0 nm), mesoporos (diâmetro entre 2 e 50 nm) e macroporos (diâmetro > 50 nm) [64].

Os xerogeis de carbono são outro tipo de materiais de carbono muito estudados actualmente. Desde os anos 90 que o gel orgânico resorcinol-formaldeído tem recebido atenção considerável como precursor dos xerogeis de carbono devido às suas propriedades únicas, como as elevadas áreas de superfície e as estruturas porosas controladas, começando pelo primeiro estudo de Pekala, focado em atingir e controlar o grau de meso/macroporosidade nestes materiais de carbono e a modificação no procedimento de síntese [69]. Dependendo do solvente e dos métodos de secagem, podem ser obtidos três tipos diferentes de géis de carbono, aerogéis (secagem com CO_2 supercrítico), xerogéis (secagem à temperatura e pressão ambiente) e criogéis (secagem a frio).

Dependendo do pH e da diluição/razão precursor inicial resorcinol-formaldeído, estes materiais podem apresentar uma larga gama de texturas diferentes. Os xerogéis de carbono têm sido usados como suporte de catalisadores em células de combustível, usando metais como Pt e Ru, mas também como catalisadores em processos avançados de oxidação, como oxidação por via húmida, e em aplicações na química fina [65].

Os xerogéis de carbono têm interesse devido às suas propriedades químicas, texturais e de superfície, os quais podem ser controlados e consistentemente reproduzidos, em contraste com os carvões activados. A alta porosidade, o controlo da dimensão dos poros, a grande área

de superfície e a possibilidade de criar formas de xerogéis de carbono para aplicações práticas (ex. monolitos, filmes e pellets) são as maiores vantagens destes materiais.

Nos processos catalíticos, os materiais de carbono são usados principalmente como suporte. No entanto, em algumas reacções em fase líquida, os xerogéis de carbono contendo grupos funcionais específicos e textura meso-macroporosa, provaram serem catalisadores activos sem precisarem de metal suportado. É uma solução atractiva, uma vez que a lixiviação dos metais de transição e o alto custo dos metais nobres representam fortes limitações para o desenvolvimento adequado dos sistemas heterogéneos.

A superfície química dos materiais de carbono pode ser facilmente modificada por incorporação de diferentes grupos funcionais (ácidos carboxílicos, anidridos, lactonas, quinonas e fenóis). A funcionalização de carbonos inertes é atingida usando tratamentos oxidantes em fase líquida (ácido nítrico, peróxido de hidrogénio, persulfato de amónia) e em fase gasosa (oxigénio, azoto, ar, vapor, dióxido de carbono, óxidos de azoto).

As espécies de oxigénio introduzidas na superfície, bem como a possível modificação textural, dependem do tipo de agente oxidante utilizado. O ácido nítrico (HNO_3) em particular é comumente utilizado para funcionalizar diferentes tipos de materiais de carbono, incluindo xerogéis de carbono, nanotubos de carbono, nanoesferas de carbono e nanofibras de carbono. Este tratamento é usado para aumentar a adesão entre as fibras e a matriz nos materiais de carbono com HNO_3 [66].

1.5.7 Oxidação Catalítica com Peróxido de Hidrogénio

A oxidação catalítica por via húmida com peróxido de hidrogénio (CWPO) foi desenvolvida nos últimos anos, a qual pode decompor efluentes com concentrações elevadas, bem como compostos contaminantes, prejudiciais e dificilmente degradáveis nas águas residuais [39]. A CWPO permite a oxidação em condições próximas das condições ambiente (pressão atmosférica e $T \leq 323 \text{ K}$) [40]. Nestas condições, o processo não necessita de um consumo elevado de energia, porque os radicais HO^\bullet gerados na reacção são muito oxidativos, não selectivos e capazes de decompor muitos compostos orgânicos.

Na tentativa de melhorar a eficiência e desempenho da CWPO, têm sido estudada a actividade catalítica e a estabilidade de catalisadores heterogéneos, os quais são facilmente separados do efluente tratado no final do tratamento. Metais de transição (Fe, Cr, Mn, Co, Ni e Cu) são suportados em diferentes materiais, como carvão activado, argilas, ZMS-5, CeO_2 , zeólitos, SiO_2 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [41-47].

Os materiais TiO_2 e CeO_2 têm sido estudados como boa alternativa para catalisadores e suportes. Foi demonstrado que o óxido de cério quando associado a metais de transição e a metais nobres, promove o armazenamento de oxigénio e liberta-o para aumentar a mobilidade do oxigénio de forma a melhorar as suas propriedades como catalisador [48].

Num trabalho recente, foi tratado um efluente farmacêutico pelo processo de CWPO, usando como catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, tendo-se observado uma elevada eficiência no tratamento, elevada actividade em termos de grau de mineralização e redução do TOC, acompanhada de uma notável estabilidade das espécies de ferro suportadas. Obteve-se melhoria significativa na biodegradabilidade do efluente, tendo a relação CBO_5/CQO aumentado de 0.20 para 0.30 [27].

1.6 Objectivos do Trabalho

Os efluentes da indústria farmacêutica são caracterizados por elevadas concentrações de compostos recalcitrantes, constituindo um grave problema ambiental. Neste tipo de águas residuais encontram-se presentes misturas de inúmeros princípios activos e de outros compostos que assistem todo o processo de formulação farmacêutica, tornando o seu tratamento difícil por processos convencionais.

O presente trabalho teve como principal objectivo avaliar o potencial dos processos avançados de oxidação, mais concretamente WAO, CWAQ, UV-Vis, UV-Vis/ H_2O_2 , foto-Fenton (UV-Vis/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), UV-Vis/ TiO_2 , UV e UV/ TiO_2 , no tratamento de um efluente específico de uma dada indústria farmacêutica.

Para cada processo foram exploradas algumas condições operatórias. No caso particular do processo CWAQ, este trabalho teve também como objectivo testar diferentes de materiais de carbono como catalisadores. Para o efeito, foram desenvolvidos e caracterizados xerogéis de carbono, de eficiência reconhecida no tratamento de poluentes modelo por CWAQ e posteriormente testados no tratamento do efluente da indústria farmacêutica.

Foram também testados processos utilizando radiação UV-Vis (através de um simulador solar), onde se estudou o efeito da adição de peróxido de hidrogénio, ferro e/ou dióxido de titânio. O efeito da radiação UV, com a adição de dióxido de titânio, também foi analisado.

2. Parte Experimental

2.1 Materiais Catalíticos

2.1.1 Xerogéis de Carbono

2.1.1.1 Preparação

Os xerogéis de carbono foram preparados por policondensação do resorcinol com formaldeído (1:2) [69]. Foram dissolvidos 9.91 g de resorcinol (Aldrich, 99%) em 18.8 mL de água desionizada num gobelé. Depois de completa a dissolução, adicionou-se 13.5 mL de solução de formaldeído (Sigma, 37 wt.% em água, estabilizado com 15 wt.% de metanol) e hidróxido de sódio de modo a obter o pH inicial desejado da solução de precursor (6.0). O controlo preciso deste parâmetro foi reportado como determinante no desenvolvimento do carácter mesoporoso do xerogel de carbono [69].

O passo de gelificação deu-se a 358 K durante 3 dias. Depois deste período o gel fica escuro e a consistência do material permite obter amostras nas formas e dimensões desejadas (0.1 mm). O gel é posteriormente seco num forno desde 333 até 423 K durante 5 dias, definindo uma rampa de aquecimento de 20 K por dia. Depois de secagem, o gel é pirolisado a 1073 K sobre fluxo de azoto (2 h, $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) num forno eléctrico vertical tubular, resultando xerogéis de carbono livres de grupos superficiais, designados e utilizados como “original”.

2.1.1.2 Funcionalização

A funcionalização realizou-se numa autoclave de 160 mL (Parr Instruments, USA Mod. 4564) equipado com um controlador de temperatura. Numa activação típica, são transferidos para a autoclave 75 mL de uma solução com a concentração desejada de HNO_3 (0.01-0.30 mol L^{-1}) e 1.00 g de xerogel de carbono.

O reactor é fechado e a solução é borbulhada com N_2 de modo a remover oxigénio dissolvido, pressurizado com 0.5 MPa de N_2 , agitado a 300 rpm e aquecido até atingir a temperatura desejada (393 ou 473 K). No final da reacção de 2 h o reactor é arrefecido até à temperatura ambiente, os sólidos são separados por filtração com a ajuda de uma bomba de vácuo e lavados várias vezes com água destilada até estabilizar o valor de pH. Depois da oxidação, a recuperação do xerogel de carbono inicial adicionado situa-se entre 90% e 95%.

2.1.1.3 Isotérmicas de Adsorção de N₂ a 77 K

Com o objectivo de caracterizar texturalmente os materiais utilizados analisaram-se as suas isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K. Os ensaios foram realizados num analisador automático (Quantachrome NOVA 4200e).

O procedimento típico para obter a isotérmica de adsorção de um dado material envolve os passos que a seguir se descrevem: cerca de 0.10 g de amostra são colocados numa célula de vidro, procedendo-se de seguida à sua desgaseificação a 623 K durante 3 horas; depois de pesada a amostra desgaseificada, coloca-se a célula na câmara de adsorção, mergulhada num banho de azoto a 77 K e dá-se início ao ensaio.

Após a finalização do ensaio de adsorção, que pode levar até 12 horas, analisam-se os dados adquiridos. A área superficial específica (S_{BET}) determinou-se por aplicação do método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) [70]. Através do método t determinou-se, quer o volume de microporos (V_{MIC}), quer a área não microporosa do sólido (S_{MES}), usando a isotérmica padrão para materiais de carbono proposta por Rodríguez-Reinoso [71].

2.1.1.4 Dessorção a Temperatura Programada

A Dessorção a Temperatura Programada (TPD) é um método que fornece informações relativamente às alterações dos grupos contendo oxigénio na superfície dos materiais de carbono. Neste tratamento, os grupos superficiais sofrem decomposição térmica e libertam CO e/ou CO₂ a diferentes temperaturas. A natureza de cada grupo pode ser avaliada através da temperatura a que ocorre a decomposição térmica e do tipo de gases libertados. Encontrase bem estabelecido que os espectros de CO₂ resultam da decomposição dos ácidos carboxílicos a baixas temperaturas (< 673 K) e de lactonas a altas temperaturas. Por sua vez, os grupos anidridos carboxílicos originam tanto CO como CO₂. Fenóis, carbonilos, éteres e quinonas originam CO a altas temperaturas [47, 57].

Os ensaios de TPD tiveram como objetivo a avaliação da natureza da química superficial dos xerogéis de carbono utilizados no trabalho e foram realizados no equipamento AMI-200 (Altamira Instruments), totalmente automatizado, disponível no Laboratório de Catálise e Materiais. Este sistema é equipado com um espectrómetro de massa de quadrupolo (Ametek, Mod. Dymaxion), para detecção de produtos de decomposição das amostras.

Tipicamente, num ensaio de TPD, são pesados e introduzidos no reactor cerca de 0.10 g de amostra, sendo de seguida aquecidos a 5 K min^{-1} com um caudal constante de hélio de $25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, monitorizando-se as massas 28, 44, 48 e 64.

Os grupos funcionais presentes na superfície das amostras analisadas são identificados pelas temperaturas a que ocorre libertação dos gases CO e/ou CO₂.

2.1.1.5 Microscopia Electrónica de Varrimento

A análise de superfície para a caracterização topográfica foi realizada por microscopia electrónica de varrimento (SEM), usando um microscópio electrónico JEOL JSM-6301F (15 keV). A SEM é uma técnica bastante utilizada para determinar o tamanho e observar a morfologia de partículas suportadas. É um método que consiste na determinação do espectro de energias gerado por efeito fotelétrico sobre a amostra, sendo este normalmente apresentado como intensidade relativa de fotões em função da energia absorvida no sistema detector. A amostra foi colocada numa fita adesiva de dupla-face e observada em diferentes ampliações recorrendo ao modo de detecção de electrões secundários.

2.1.1.6 Determinação do Ponto de Carga Zero

O pH para o qual a carga superficial dos materiais é nula, isto é o ponto de carga zero (PZC), foi determinado pelo método de titulação mássica. Foram preparadas 5 soluções, cada uma com um volume de 50 mL e um determinado valor de pH inicial entre 2 e 10, usando soluções de HCl (0.01 M e 0.1 M) e de NaOH (0.01 M e 0.1 M) para ajustar o valor de pH e NaCl (0.01 M) como electrólito. De seguida, a cada solução foram adicionados 0.05 g de amostra de xerogel de carbono. O pH de equilíbrio foi medido após se terem deixado as suspensões em agitação durante 48 horas.

Para determinar o valor do PZC das várias amostras estudadas foi traçada uma curva que ajusta os valores de pH final em função do pH inicial. O ponto de carga zero é o valor para o qual o pH final é igual ao pH inicial (ponto de intersecção entre a curva ajustada e a recta pH final = pH inicial). O conhecimento do PZC de um material é muito útil na avaliação do carácter ácido/base do material, quanto menor o PZC, maior o seu carácter ácido. A Figura 3 apresenta um exemplo para o caso do xerogel de carbono original.

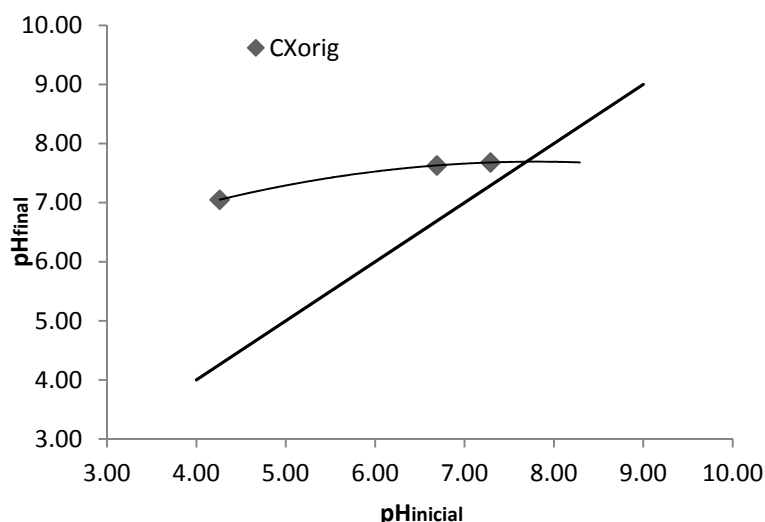


Figura 3 – Representação gráfica para a determinação do PZC do xerogel de carbono original.

2.1.2 Pt/CX

Num dos ensaios de CWAQ foi utilizado um catalisador de platina suportado em xerogel de carbono. Uma das principais vantagens deste suporte é a possibilidade de funcionalização de forma a introduzir grupos funcionais oxigenados na sua superfície. Estas funcionalidades orgânicas actuam como sítios de ancoragem preferencial do precursor metálico e permitem uma elevada dispersão do metal activo (neste caso platina).

2.1.3 Dióxido de Titânio

Nas experiências de degradação do efluente em estudo por processos fotoquímicos foi utilizado como catalisador o dióxido de titânio, Aeroxide[®] P25 (anteriormente Degussa P25). As suas propriedades, indicadas pelo fornecedor, apresentam-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do dióxido de titânio utilizado.

Propriedades	TiO ₂ P25 Degussa
Estado Físico	Pó Branco
Composição	±80% anátase, ±20% rútilo
Densidade (g cm ⁻³)	3.8
Área Superficial BET (m ² g ⁻¹)	±55
Dimensão média partículas (nm)	21
pH em Solução Aquosa	3.5 – 4.5

2.2 Ensaio Reacionais

A degradação dos compostos presentes no efluente farmacêutico foi estudada através de vários processos de oxidação química de tratamento, WAO, CWAQ, UV-Vis e UV-Vis/H₂O₂, foto-Fenton (UV-Vis/H₂O₂/Fe²⁺), UV-Vis/TiO₂, UV e UV/TiO₂.

Os ensaios realizaram-se no Laboratório de Catálise e Materiais do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Por motivo de sigilo profissional a natureza e caracterização detalhada do efluente foi omitida.

2.2.1 Oxidação por Via Húmida e Oxidação Catalítica por Via Húmida

Os ensaios de WAO e de CWAQ foram realizados num reactor de alta pressão tipo Parr (modelo 4564, Parr Instrument Company, USA), a funcionar num modo semi-contínuo (Figura 4). No Anexo I encontra-se um esquema descritivo do mesmo. De referir que a funcionalização dos xerogéis de carbono foi também realizada neste equipamento.



Figura 4 – Reactor de alta pressão em aço inoxidável (utilizado na WAO/CWAQ).

Tipicamente, em cada ensaio, introduziram-se no reactor 75 mL de efluente a tratar e 0.2 g de catalisador. De modo a eliminar o oxigénio dissolvido presente, fez-se passar no reactor azoto, durante 5 minutos. De seguida procedeu-se ao aquecimento até 473 K, sob agitação contínua de 500 rpm, esta velocidade de rotação foi escolhida para garantir adequada

transferência de massa de ar na fase líquida. Após estabilização da temperatura, procedeu-se à pressurização do reactor até 55 bar, instante considerado $t = 0$.

Periodicamente retiraram-se amostras líquidas do reactor, as quais eram centrifugadas, para posterior análise. No final dos 180 minutos o reactor foi arrefecido à temperatura ambiente.

Os catalisadores utilizados foram os xerogeis de carbono (CX) e Pt/CX (platina incorporada em xerogel de carbono) e o pH do efluente não foi ajustado, utilizando-se o pH=9.

2.2.2 Degradação por Simulação de Luz Solar

Os ensaios de UV-Vis, UV-Vis/H₂O₂, foto-Fenton e UV-Vis/TiO₂ foram realizados num simulador solar (SolarBox, 1500E, CO.FO.ME.GRATM, Italy) que está representado na Figura 5. No Anexo II encontra-se um esquema descritivo do mesmo.



Figura 5 – Simulador Solar.

Os ensaios realizaram-se num gobelé de 100 mL, preenchido com 75 mL do efluente em estudo que foi colocado dentro do simulador solar. A irradiação da luz UV-Vis é obtida através de uma lâmpada de xénon e a potência foi regulada para 500 W/m². A SolarBox também está equipada com um filtro UV (S205 – filtro de vidro de cal soda de modo a simular a radiação solar em condições ambiente).

Num ensaio típico, a solução é magneticamente agitada e recebe continuamente um fluxo de ar (200 mL de ar/min) e, quando usado, a quantidade de catalisador é adicionada ao

gobelé. O tempo zero de reacção é definido como o momento em que a lâmpada é ligada. O tempo de irradiação total para cada ensaio foi de 180 min.

Sabendo-se que o pH óptimo do processo de Fenton e foto-Fenton é de 2.6-2.8 e como o pH do efluente em estudo era 9, adicionou-se ácido sulfúrico (0.1 M) de modo a obter o pH de 2.8, sendo assim todos os ensaios foram realizados com este pH e à temperatura ambiente. A medição de pH foi acompanhada por um medidor de pH (VWR pH 100).

Periodicamente eram retiradas amostras e de seguida eram centrifugadas. A mineralização da matéria existente no efluente foi acompanhada pela análise do carbono orgânico total (TOC). Nos ensaios de foto-Fenton, além da determinação do TOC, determinou-se a carência química de oxigénio (CQO) e a decomposição de peróxido de hidrogénio.

2.2.3 Degradação por acção de UV

As experiências de degradação do efluente em estudo utilizando a radiação UV e a combinação UV/TiO₂ foram realizadas em outro sistema, nomeadamente num reactor fotoquímico de imersão de 500 mL de capacidade, carregado com 250 mL de solução/suspensão. O reactor encontra-se equipado com uma lâmpada de UV, localizada axialmente e suspensa por um tubo de imersão de quartzo, Figura 6.

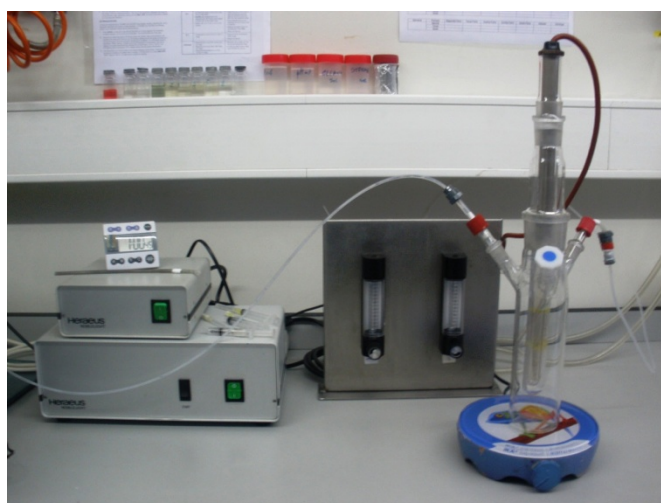


Figura 6 – Reactor fotoquímico.

A fonte de radiação consiste numa lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão Heraeus TNN 15/32 com uma linha de emissão a 253.7 nm (3W de fluxo radiante).

Num ensaio típico, 250 mL de efluente são colocados dentro do reactor, seguidos de 250 mg de catalisador (concentração de 1 g L^{-1} ; o catalisador apenas é adicionado para UV/TiO₂). A solução é mantida em agitação contínua por meio de um dispositivo magnético e purgada continuamente com uma corrente gasosa composta por oxigénio e árgon. Esta solução foi mantida no escuro durante 30 minutos (“fase escura”, para se determinar a quantidade de poluente que fica adsorvida no catalisador), antes de ser acesa a lâmpada. O tempo zero da reacção foi definido como o momento no qual se ligou a lâmpada.

Várias amostras foram retiradas ao longo das experiências, sendo imediatamente centrifugadas e o sobrenadante recolhido. Ao final de 180 minutos desligou-se a lâmpada e terminou-se a experiência.

2.2.4 Métodos de Análise da Mistura Reaccional

2.2.4.1 Espectrofotometria de UV/Vis

Os espectros de UV-Vis das amostras líquidas recolhidas ao longo das reacções foram obtidos num espectrofotómetro UV-Vis JASCO V-560, equipado com um duplo monocromador e um sistema óptico de feixe duplo. Para cada amostra fez-se a aquisição dos espectros completos (200 nm – 700 nm) dos valores de absorvância nos comprimentos de onda seleccionados.

2.2.4.2 Determinação do teor em Carbono Orgânico Total

O grau de mineralização atingido através das reacções de degradação fotoquímica e fotocatalítica do efluente em estudo foi seguido ao longo das reacções através da medição da concentração do carbono orgânico total (COT, também designada por TOC, do inglês “Total Organic Carbon”) num aparelho Shimadzu TOC-5000A (Total Organic Carbon Analyzer).

Neste tipo de determinação, numa primeira fase, a amostra é injectada numa câmara de combustão onde a água é evaporada e a amostra sofre combustão a uma temperatura de 973 K num leito de platina, libertando dióxido de carbono, de seguida transportado por uma corrente de oxigénio até a um analisador de infravermelhos que determina a concentração de dióxido de carbono presente, que se encontra correlacionada com a concentração total de carbono existente na amostra.

Numa segunda fase, a amostra é injectada numa câmara de carbono inorgânico, onde é oxidada com ácido fosfórico, permitindo a conversão dos carbonatos e bicarbonatos em CO_2 , que é posteriormente quantificado por espectroscopia de infravermelho. Esta última quantificação corresponde à concentração de carbono inorgânico presente na amostra. A concentração em carbono orgânico total é obtida pela diferença entre a concentração de carbono total e a concentração de carbono inorgânico.

Para as determinações de TOC foram recolhidas amostras de 10 mL da solução reaccional ao longo dos ensaios de degradação, centrifugadas (quando necessário) e injectadas no analisador.

2.2.4.3 Determinação da Carência Química de Oxigénio

A Carência Química de Oxigénio (CQO, também designada por COD, do inglês “Chemical Oxygen Demand”), do efluente encontra-se relacionada com a carga poluente nele existente, constituindo deste modo um parâmetro importante a ter em conta na selecção dos processos de tratamento uma vez que se encontra legislado (ao contrário do TOC). A CQO mede a quantidade total de oxigénio estequiometricamente necessária para a oxidação química de uma determinada matéria orgânica a dióxido de carbono e água, independentemente dessa matéria ser ou não biologicamente oxidável.

A determinação da CQO foi obtida utilizando o método de dicromato de acordo com o Standard Methods [67], com a amostra digerida a 423 K durante 2 h num termoreactor Merck TR300, sendo a sua leitura obtida pela absorvância num Spectroquant NOVA 60 photometer.

A curva de calibração foi obtida utilizando uma solução padrão de hidrogenoftalato de potássio. O procedimento para a determinação da CQO encontra-se no Anexo III.

2.2.4.4 Decomposição de Peróxido de Hidrogénio

A concentração de peróxido de hidrogénio na mistura reaccional, nos processos UV-Vis/ H_2O_2 e Foto-Fenton, foi avaliada por um método colorimétrico [74]. Adicionou-se 1 mL de solução 0.5 M H_2SO_4 e 0.1 mL de $\text{TiO}(\text{SO}_4)$ (15 wt% diluído em H_2SO_4) a 1 mL da amostra da reacção.

As leituras de absorvância foram registadas a 405 nm e realizadas utilizando-se um espectrofotómetro JASCO V-560.

3 .Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos na caracterização dos materiais preparados e nos ensaios de degradação do efluente real em estudo por WAO, CWAQ, UV-Vis, UV-Vis/H₂O₂, UV-Vis/TiO₂, foto-Fenton (UV-Vis/H₂O₂/Fe²⁺), UV e UV/TiO₂.

3.1 Caracterização dos Xerogéis de Carbono

Na Figura 7 é apresentada uma micrografia de varrimento electrónico (SEM) do xerogel de carbono original.

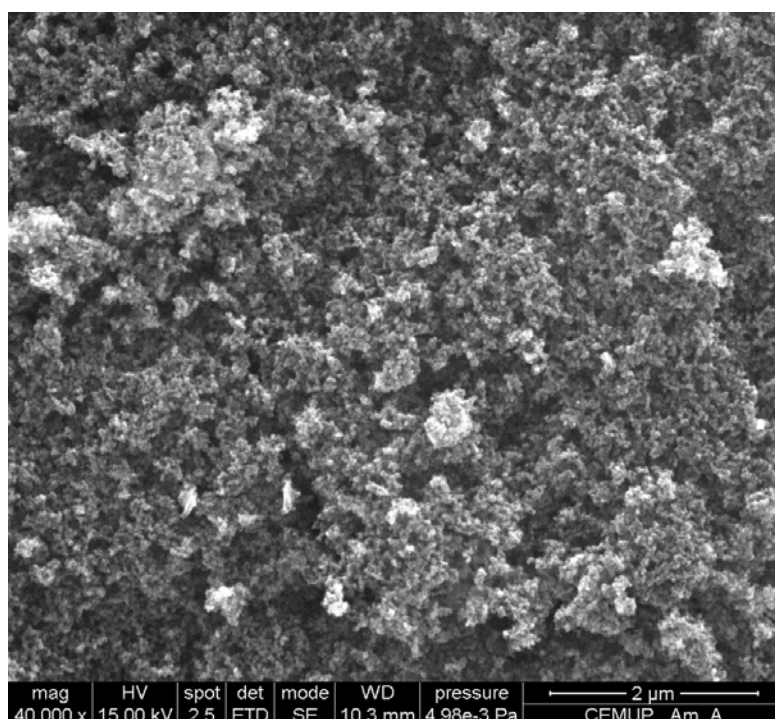


Figura 7 – Micrografia SEM do xerogel de carbono original.

Este material de carbono é caracterizado por uma superfície irregular e altamente porosa, constituída por nódulos esféricos interconectados, cuja dimensão depende do valor de pH utilizado durante a síntese.

3.1.1 Isotérmicas de Adsorção de N₂ a 77 K

Para estudar o efeito da activação do xerogel de carbono sobre a sua textura, foram realizadas isotérmicas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K. A representação gráfica das isotérmicas obtidas apresenta-se na Figura 8.

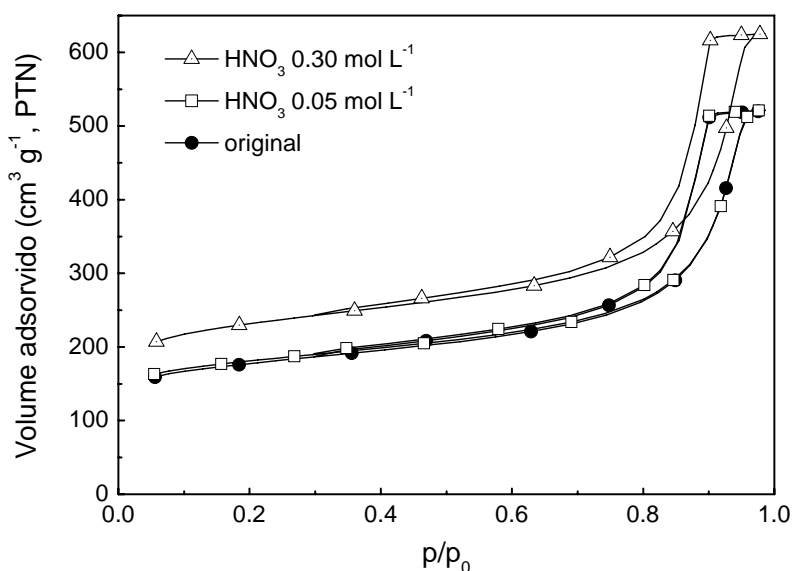


Figura 8 – Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a 77 K para o xerogel de carbono original e para o mesmo material após funcionalização com diferentes concentrações de ácido nítrico a 473 K.

Todas as amostras evidenciam isotérmicas de adsorção do tipo IV com histerese H1, características de materiais mesoporosos [76].

Como se pode observar, as isotérmicas para os xerogéis de carbono original e da amostra tratada com 0.05 mol L⁻¹ de HNO₃ são praticamente coincidentes.

Quando se aumenta a concentração de ácido para 0.30 mol L⁻¹, existe um aumento da quantidade de N₂ adsorvida e, consequentemente, a área superficial específica BET (S_{BET}) é mais elevada (866 m² g⁻¹) quando comparada com a observada para o xerogel de carbono original (666 m² g⁻¹).

Os resultados da análise das isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K dos xerogeis de carbono representativos encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades texturais do xerogel de carbono original e dos materiais funcionalizados com diferentes concentrações de HNO_3 a 473 K.

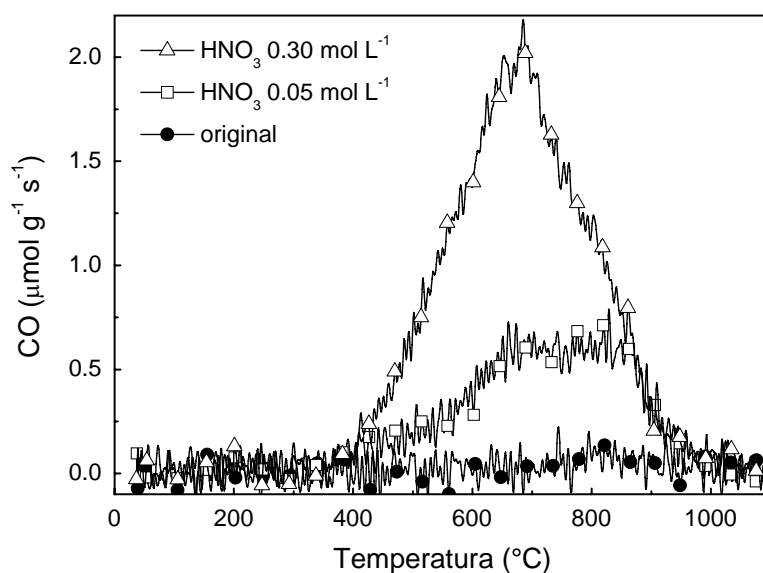
[HNO_3] (mol L ⁻¹)	S_{BET} (± 5 m ² g ⁻¹)	S_{MES} (± 5 m ² g ⁻¹)	V_{MIC} (± 0.01 cm ³ g ⁻¹)
Original	666	216	0.81
0.05	675	211	0.81
0.30	866	262	0.97

A área mesoporosa (S_{MES}) e volume de microporos (V_{MIC}) do xerogel de carbono originais apresentam valores de 216 m² g⁻¹ e 0.81 cm³ g⁻¹, respectivamente, enquanto os valores mais altos correspondem aos materiais tratados com HNO_3 0.30 mol L⁻¹ (S_{MES} = 262 m² g⁻¹ e V_{MIC} = 0.97 cm³ g⁻¹). Este aumento pode dever-se à abertura de poros anteriormente inacessíveis ou mesmo à formação de novos poros.

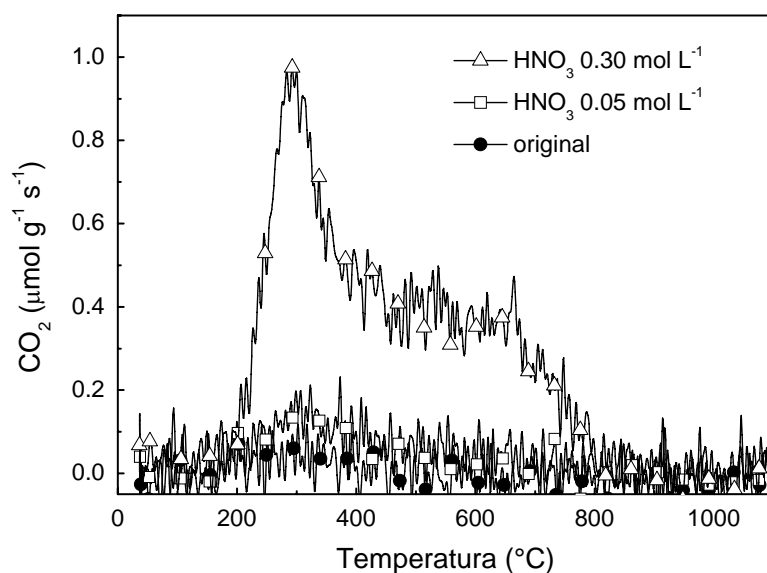
As isotérmicas de adsorção de N_2 (Figura 8) revelam que, tanto os xerogéis de carbono original, como os oxidados, são principalmente micro-mesoporosos, e que o aumento de S_{BET} é alcançado essencialmente devido ao aumento da microporosidade, identificado pelo aumento do volume adsorvido em pressões mais baixas ($p/p_0 < 0.1$). Além disso, o aumento das S_{MES} é muito menor do que o aumento da S_{BET} (Tabela 4), o que corrobora o aumento da microporosidade quando o material de carbono é oxidado.

3.1.2 Dessorção a Temperatura Programada

A análise dos resultados de TPD fornece informações sobre os grupos funcionais que contêm oxigênio na superfície dos xerogéis de carbono. Os espectros de CO e CO₂ estão representados na Figura 9, para amostras representativas de cada tratamento efectuado.



(a)



(b)

Figura 9 – Espectros de TPD do xerogel de carbono original e dos materiais funcionalizados com diferentes concentrações de ácido nítrico a 473 K: (a) libertação de CO e (b) libertação de CO₂.

A superfície do xerogel de carbono foi modificada de acordo com um tratamento hidrotérmico desenvolvido no Laboratório de Catálise e Materiais [66]. Este permite a introdução de uma quantidade pré-determinada de grupos superficiais seleccionando apenas a concentração adequada de ácido, permitindo um ajuste fino da química superficial do xerogel de carbono.

A quantidade total de grupos superficiais (ácidos carboxílicos, anidridos carboxílicos, lactonas, fenóis, carbonilos ou quinonas) pode ser determinada a partir dos espectros de TPD, uma vez que estes grupos se decompõem em CO e CO₂ após aquecimento [77]. A Figura 9 mostra, respectivamente, os espectros TPD de CO e CO₂ para o xerogel de carbono antes (original) e após tratamento hidrotérmico a 473 K, com diferentes concentrações de HNO₃ (0.05 e 0.30 mol L⁻¹). Como seria esperado, as quantidades de CO e CO₂ libertadas a partir da superfície de carbono aumentam com o aumento da concentração de HNO₃. De facto, as concentrações totais de CO e CO₂ obtidas nos materiais funcionalizados pelo método hidrotérmico, usando HNO₃ 0.30 mol L⁻¹, são bastante significativas (6986 e 3082 μmol g⁻¹, respectivamente).

As concentrações de CO e de CO₂, resultantes da integração dos espectros de TPD de todos os materiais estudados apresentam-se na Tabela 5.

Tabela 5 – Quantidade total de CO e de CO₂ calculada a partir dos espectros de TPD obtidos com diferentes concentrações de HNO₃ a 473 K e respectiva % de equivalente em O₂ nos grupos funcionais.

[HNO ₃] (mol L ⁻¹)	CO (±20 μmol g ⁻¹)	CO ₂ (±20 μmol g ⁻¹)	CO/CO ₂	% O ₂ (p/p)
Original	348	101	3.5	0.9
0.05	2624	499	5.3	5.8
0.30	6986	3082	2.3	21.0

Uma indicação da acidez superficial dos materiais pode ser fornecida pela razão CO/CO₂, uma vez que os grupos mais ácidos são libertados como CO₂, enquanto os grupos menos ácidos e básicos são liberados como CO. Da observação da Tabela 5, resulta uma predominância do CO quando comparado com o CO₂, sendo a relação CO/CO₂ sempre superior a 1.

Comparando os vários materiais pode-se verificar que à medida que a concentração de ácido nítrico aumenta, também a superfície se torna mais ácida. Estes dados foram confirmados através de medidas do pH_{PZC} que se encontram na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores do PZC para os diferentes catalisadores.

Catalisadores	PZC
CXorig	7.7
CXNA0.3	3.0

Comparando os vários materiais, através da Tabela 6, verifica-se que o xerogel de carbono tratado com ácido nítrico 0.30 mol L^{-1} apresenta um carácter ácido muito superior ao xerogel de carbono original. Estes resultados estão de acordo com os valores de PZC, o xerogel de carbono tratado com HNO_3 0.30 mol L^{-1} apresenta um ponto de carga zero mais baixo (3.0) que o xerogel de carbono original (7.7).

As percentagens em peso de equivalente em oxigénio molecular nos grupos funcionais foram também determinadas a partir dos dados de TPD (% O_2 (TPD)) e encontram-se representadas na Tabela 5. Como foi mostrado anteriormente, o xerogel original possui uma química superficial modesta (0.9%), enquanto nos materiais obtidos após oxidação com ácido nítrico, a concentração de grupos funcionais de oxigénio aumenta consideravelmente (5.8 e 21% para 0.05 e 0.30 mol L^{-1} , respectivamente).

3.2 Ensaios com Efluente da Indústria Farmacêutica

Após se terem desenvolvido os materiais para os ensaios experimentais de CWAO e avaliado os métodos e técnicas analíticas, procurou-se avaliar a eficiência dos sistemas catalíticos desenvolvidos e dos vários processos avançados de oxidação na redução da carga orgânica de um efluente real proveniente de uma unidade industrial farmacêutica ($\text{TOC}_0 = 4500 \text{ mg C L}^{-1}$, $\text{CQO}_0 = 12000 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ e $\text{pH} = 9$).

Os ensaios tiveram a duração de 180 min. Durante o decorrer das reacções, retiraram-se amostras periodicamente (0, 15, 30, 60, 120 e 180 min) para posterior caracterização através do uso de diversas técnicas analíticas, como quando foi realizado CQO, TOC e concentração de H_2O_2 , segundo as metodologias descritas no ponto 2.2.4.

3.2.1 Ensaios de Oxidação por Via Húmida e Oxidação Catalítica por Via Húmida

As reacções foram realizadas com 75 mL de efluente na ausência de catalisador (WAO) e na presença de catalisadores (CWAO), utilizando neste caso 0.2 g de catalisador. O efeito do material na remoção de TOC a 473 K, pressão de 55 bar e 500 rpm encontra-se registado na Figura 10.

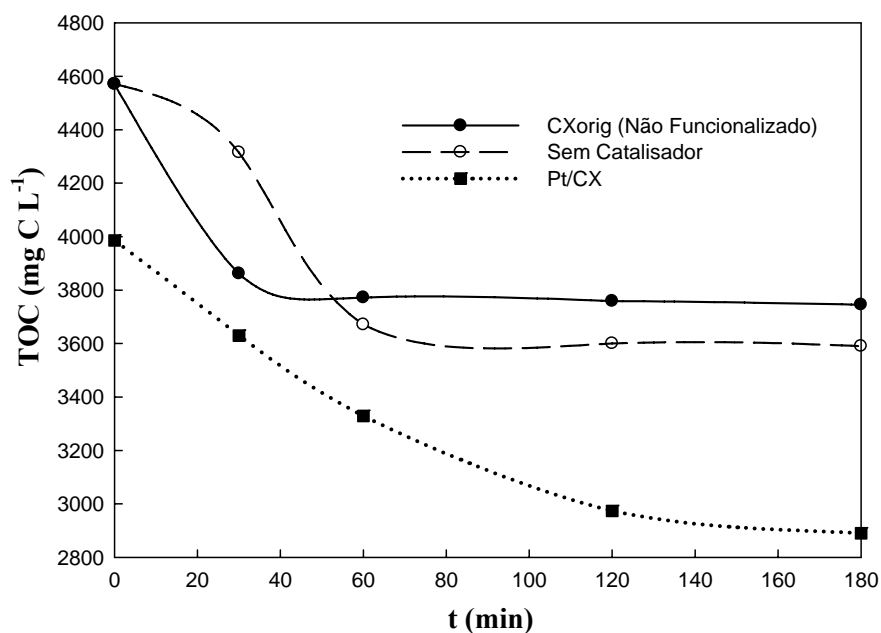


Figura 10 – Efeito do catalisador no processo de oxidação por via húmida.

Os ensaios foram realizados com pH natural do efluente (pH=9). Analisando a Figura 10 observa-se, em todos os ensaios realizados, que o TOC decresce ligeiramente com e sem catalisador.

Os resultados para a remoção de TOC obtida após 180 minutos de reacção encontram-se registados, para cada um dos ensaios, na Tabela 7.

Comparando os resultados em todos os ensaios, verifica-se que no ensaio com catalisador Pt/CX a remoção de TOC é ligeiramente maior, mas no geral pode-se concluir que a adição quer de CX quer de Pt/CX ao sistema não aumentou significativamente a mineralização do efluente.

Tabela 7 – Resultados dos ensaios de WAO e CWAO.

Pressão (bar)	Temperatura (K)	Catalisador	Remoção TOC após 180 min (%)
55	473	CXorig	18
		Sem Catalisador	21
		Pt/CX	27

Observa-se que nos ensaios com o catalisador CXorig e sem catalisador apenas se consegue remover cerca de 20 % de TOC (este valor foi praticamente atingido até aos 60 minutos, a partir deste tempo a conversão não progrediu e permaneceu constante). Na reacção utilizando o catalisador de platina suportado em xerogel de carbono, a conversão melhorou ligeiramente atingindo os 27%.

A cor é um parâmetro visual que permite avaliar de uma forma imediata a evolução do tratamento do efluente durante os ensaios. O efluente inicial apresentava uma cor castanha escura (Figura 11a) e no final apresentava-se incolor (Figura 11b) nos ensaios de WAO e CWAO utilizando o catalisador CXorig o que não aconteceu no ensaio em que se utilizou como catalisador Pt/CX, onde a cor castanha ficou mais intensa. Provavelmente neste último ensaio terão sido formados catecóis, os quais não foram oxidados e portanto, ficaram presentes até ao término da reacção.

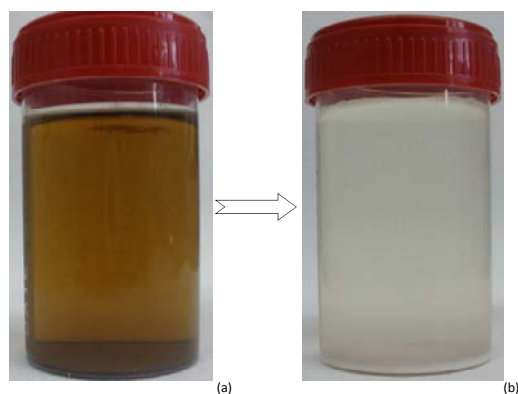


Figura 11 – Remoção da cor através de WAO e CWAQ. (a) antes de tratamento; (b) depois de tratamento.

A utilização do processo WAO/CWAQ no tratamento deste efluente farmacêutico não revelou ser muito atractivo devido ao seu fraco desempenho nos ensaios realizados, dado que os catalisadores escolhidos não tiveram grande capacidade de mineralização.

De acordo com as condições de trabalho, o uso de catalisadores não aumentou claramente a eficiência do processo. Dos catalisadores utilizados, o Pt/CX foi mais eficiente que o CXorig. Mas em todos os casos os resultados alcançados em termos de mineralização foram baixos.

Para este fraco desempenho da WAO/CWAQ, no caso específico deste efluente, poderá influir a natureza refractária dos compostos presentes inicialmente, ou nos diferentes intermediários que possam ter surgido ao longo da reacção.

Contudo, outra explicação que poderá ser um factor realmente limitante para as experiências em descontinuo reside na elevada carga orgânica do efluente, o que faz com que a presença de oxigénio dissolvido seja provavelmente insuficiente para a oxidação, o que originando uma baixa mineralização do efluente nas condições utilizadas e limitando a eficiência do processo.

Por este mesmo motivo não foram aprofundados os estudos com xerogeis de carbono activados em diversas condições e decidiu-se testar outros processos de tratamento para o efluente em causa.

3.2.2 UV-Vis e UV-Vis/H₂O₂

A degradação do efluente por fotólise foi estudada na presença exclusiva de radiação UV-Vis. Realizaram-se também ensaios com a adição de diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio (solução peróxido de hidrogénio 30%, Fluka analytical). Os resultados obtidos nos diferentes ensaios apresentam-se na Figura 12.

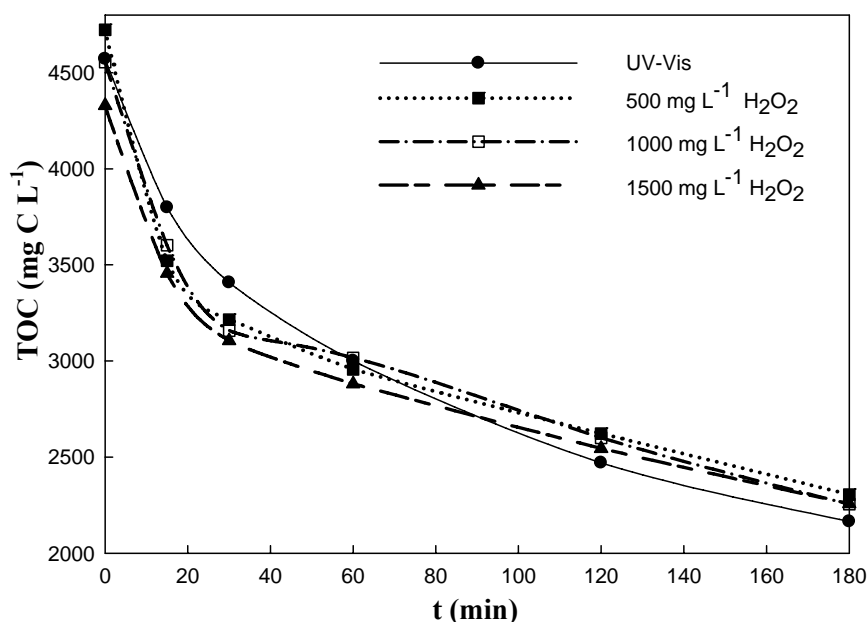


Figura 12 – Variação da concentração de carbono orgânico total durante o tratamento do efluente farmacêutico por UV-Vis e UV-Vis/H₂O₂ (Solar Box; Volume = 75 mL; pH = 2.8; TOC₀ = 4500 mg L⁻¹; T = 298-308 K).

Analisando a Figura 12 observa-se, em todos os ensaios realizados, que o TOC decresce acentuadamente durante os primeiros 30 minutos de reacção, continuando a decrescer para tempos superiores, mas de uma forma menos acentuada.

Comparando os resultados obtidos em todos os ensaios observa-se que a remoção de TOC atingida é muito próxima em todos os ensaios durante os 180 minutos de reacção.

A adição e o aumento da concentração de peróxido de hidrogénio não demonstraram vantagens em relação à não adição do mesmo. A utilização de radiação UV-Vis por si só é vantajosa, uma vez que obtém o melhor resultado de mineralização.

Nos ensaios de UV-Vis/H₂O₂, o aumento da concentração de H₂O₂ não provocou uma diminuição na remoção de TOC, provavelmente devido à autodecomposição do H₂O₂ em O₂ e H₂O [78].

Na Tabela 8 apresentam-se os resultados da remoção TOC após 180 minutos de reacção.

Tabela 8 – Resultados dos ensaios de UV-Vis e UV-Vis/H₂O₂.

Pressão	Temperatura (K)	Radiação	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Remoção TOC após 180 min (%)
Atmosférica	298-308	UV-Vis	-	53
		UV-Vis	500	52
		UV-Vis	1000	50
		UV-Vis	1500	48

Da análise dos resultados obtidos da Tabela 8, para todos os ensaios, verifica-se que no ensaio com radiação UV-Vis a remoção de TOC é de 53%, sendo o maior valor obtido mas próximo dos restantes. A radiação UV-Vis (através do Simulador Solar), sozinha, demonstrou elevada capacidade de mineralização em 180 min.

No processo UV-Vis/H₂O₂, verifica-se que o aumento da concentração H₂O₂ provocou uma diminuição na mineralização, sendo de 52% para 500 mg L⁻¹ de H₂O₂, 50% para 1000 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 48% para 1500 mg L⁻¹ de H₂O₂. As altas concentrações de H₂O₂ podem originar reacções que consomem radicais HO[•], que podem afectar negativamente o processo de degradação [3]. Outra possibilidade será a maior parte da radiação UV-Vis estar a ser perdida, na promoção da autodecomposição do H₂O₂ em O₂ e H₂O e consequentemente a redução na geração dos radicais HO[•] [79], em vez de ser efectivamente usada na degradação da matéria orgânica, diminuindo por isso a eficiência da sua oxidação.

Comparando os resultados obtidos por este processo, com os obtidos por WAO/CWAO, destacam-se de uma forma positiva os processos assistidos por radiação UV-Vis, obtendo os melhores resultados em termos de remoção de TOC. Em termos de remoção de cor, estes processos não se mostraram capazes de eliminar a cor castanha escura do efluente.

3.2.3 UV-Vis/H₂O₂/Fe²⁺ (foto-Fenton)

Os ensaios de foto-Fenton que foram realizados procuraram avaliar não só a eficiência do processo em si, mas também avaliar a influência de variáveis pertinentes no processo (concentração de peróxido de hidrogénio e concentração de ferro). Foi seguida a remoção do TOC em ensaios com concentrações de 25 e 75 mg L⁻¹ Fe²⁺ e 1500 e 4500 mg L⁻¹ H₂O₂. O pH da reacção utilizado é 2.8 uma vez que é um parâmetro muito importante neste processo. O intervalo de pH entre 2.8 e 3.0 é apontado como aquele óptimo para a produção de radicais HO[•] [80].

A evolução da remoção do TOC obtida nestes ensaios está representada na Figura 13. O efeito destes parâmetros na remoção do TOC foi avaliado alterando a concentração de H₂O₂ e de Fe²⁺, de 1500 mg L⁻¹ e 25 mg L⁻¹, respectivamente, no primeiro ensaio, para 4500 mg L⁻¹ e 75 mg L⁻¹ no segundo ensaio.

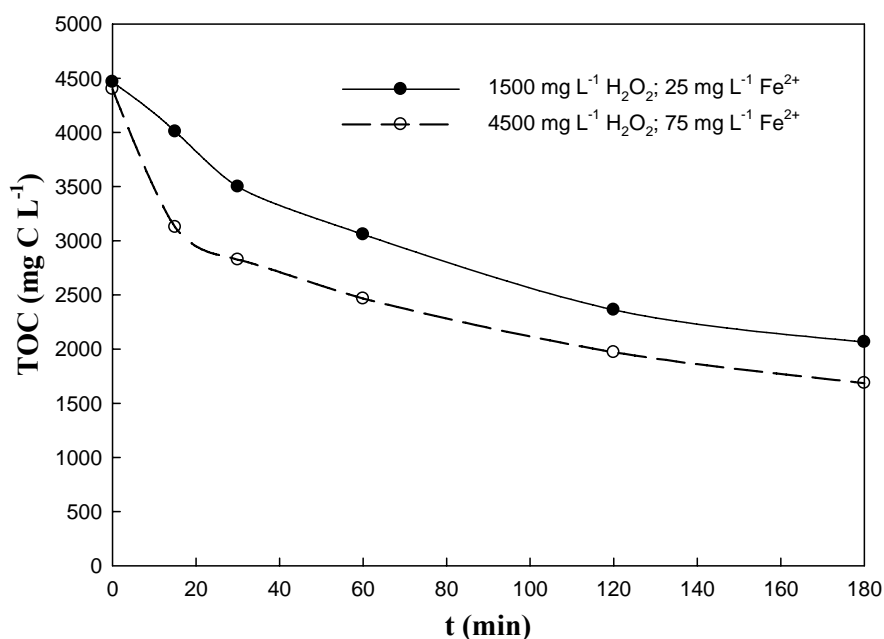


Figura 13 - Variação da concentração de carbono orgânico total durante o tratamento do efluente farmacêutico por processo foto-Fenton (Solar Box; Volume = 75 mL; pH = 2.8; TOC₀ = 4500 mg L⁻¹; T = 298-308 K).

Da análise da Figura 13, nos 2 ensaios realizados, observa-se que o TOC decresce acentuadamente durante os primeiros 60 minutos de reacção, a partir deste momento continua a decrescer ligeiramente até ao fim da reacção.

Alguns autores sugerem que a razão mássica H₂O₂/Fe²⁺ óptima é 10, mas que para cada caso há a necessidade de se otimizar esta razão [81]. Utilizando a razão H₂O₂/Fe²⁺ = 60,

com concentração de $\text{H}_2\text{O}_2 = 1500 \text{ mg L}^{-1}$ e concentração de $\text{Fe}^{2+} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, observa-se uma remoção razoável de TOC. Mantendo a razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 60$, mas com uma concentração de $\text{H}_2\text{O}_2 = 4500 \text{ mg L}^{-1}$ e concentração de $\text{Fe}^{2+} = 75 \text{ mg L}^{-1}$, verificou-se um aumento de remoção de TOC em relação ao ensaio anterior. Este aumento pode ser devido ao aumento da concentração de ferro, que provoca uma maior formação de radicais HO^\bullet , levando ao aumento da mineralização evidenciado.

Como é possível visualizar na Figura 13, obtém-se uma maior mineralização no segundo ensaio (concentração de $\text{H}_2\text{O}_2 = 4500 \text{ mg L}^{-1}$ e concentração de $\text{Fe}^{2+} = 75 \text{ mg L}^{-1}$), após 180 min. Os resultados de remoção de TOC nos 2 ensaios, após 180 min de reação, apresentam-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados dos ensaios de UV-Vis/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (foto-Fenton) na remoção do TOC.

Pressão	Temperatura (K)	Radiação	Fe^{2+} (mg L^{-1})	H_2O_2 (mg L^{-1})	Remoção TOC após 180 min (%)
Atmosférica	298-308	UV-Vis	25	1500	54
		UV-Vis	75	4500	58

Da análise dos resultados obtidos da Tabela 9, aos 2 ensaios, verifica-se que no ensaio com concentração de $\text{H}_2\text{O}_2 = 4500 \text{ mg L}^{-1}$ e concentração de $\text{Fe}^{2+} = 75 \text{ mg L}^{-1}$ a remoção de TOC é de 58%, sendo o maior valor obtido. O ensaio com concentração de $\text{H}_2\text{O}_2 = 1500 \text{ mg L}^{-1}$ e concentração de $\text{Fe}^{2+} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, alcançou 54%.

Nestes ensaios, além de se acompanhar a evolução da reacção através da análise do TOC, acompanhou-se também a CQO. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 14.

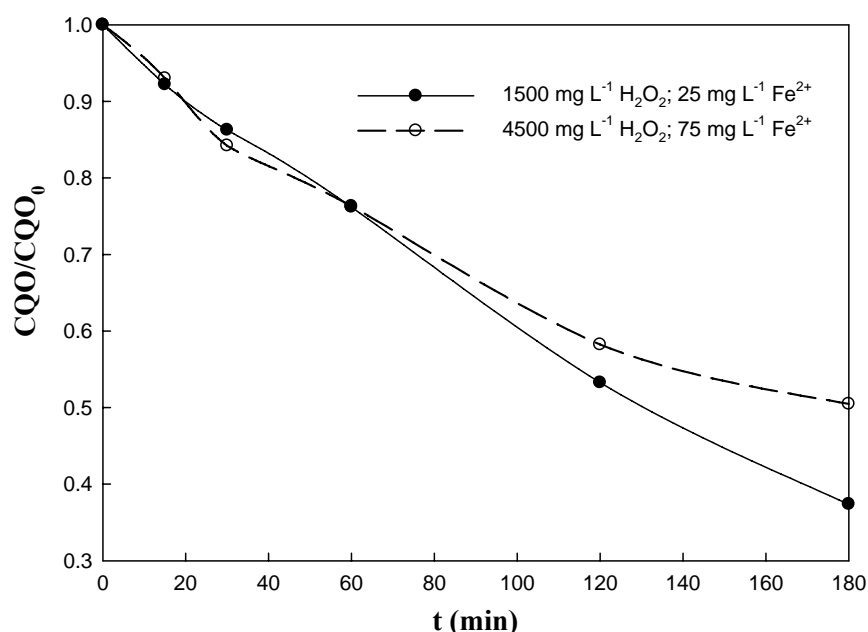


Figura 14 - Variação da concentração de carência química de oxigénio durante o tratamento do efluente farmacêutico por processo foto-Fenton (Solar Box; Volume = 75 mL; pH = 2.8; CQO₀ = 12000 mg L⁻¹; T = 298-308 K).

Da observação da Figura 14, verifica-se que nos 2 ensaios realizados, que a CQO decresce acentuadamente em todo tempo da reacção. Observa-se ainda que a remoção de CQO aos 180 minutos mantém sensivelmente a mesma taxa que a remoção inicial, evidenciando que a reacção não estará finalizada e que a remoção de CQO aumentaria se fosse considerada um tempo de reacção superior. Comparando os resultados obtidos, o ensaio que apresenta maior remoção de CQO, é o ensaio que utiliza concentração de H₂O₂ = 1500 mg L⁻¹ e concentração de Fe²⁺ = 25 mg L⁻¹.

Os resultados de remoção de CQO após 180 minutos de reacção encontram-se registados na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados dos ensaios de UV-Vis/H₂O₂/Fe²⁺ (foto-Fenton) na remoção da CQO.

Pressão	Temperatura (K)	Radiação	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Remoção CQO após 180 min (%)
Atmosférica	298-308	UV-Vis	25	1500	62
		UV-Vis	75	4500	50

No primeiro ensaio (concentração de $\text{H}_2\text{O}_2 = 1500 \text{ mg L}^{-1}$ e concentração de $\text{Fe}^{2+} = 25 \text{ mg L}^{-1}$) é atingido um valor de 62 % o que faz que seja o melhor resultado obtido, enquanto o segundo ensaio (concentração de $\text{H}_2\text{O}_2 = 4500 \text{ mg L}^{-1}$ e concentração de $\text{Fe}^{2+} = 75 \text{ mg L}^{-1}$), consegue uma remoção de CQO de 50%.

Através da análise da CQO verificamos um resultado diferente em relação à remoção de TOC, pois neste parâmetro (TOC) é o segundo ensaio (concentração de $\text{H}_2\text{O}_2 = 4500 \text{ mg L}^{-1}$ e concentração de $\text{Fe}^{2+} = 75 \text{ mg L}^{-1}$) que obtém melhor resultado. Contudo é necessário ter em consideração que o CQO determinado pode estar influenciado pelo peróxido de hidrogénio não consumido (Figura 15).

Nos ensaios de foto-Fenton, a quantificação da decomposição de peróxido de hidrogénio é um passo importante, os resultados dos ensaios de decomposição de peróxido de hidrogénio, realizados nos ensaios de foto-Fenton, estão representados na Figura 15.

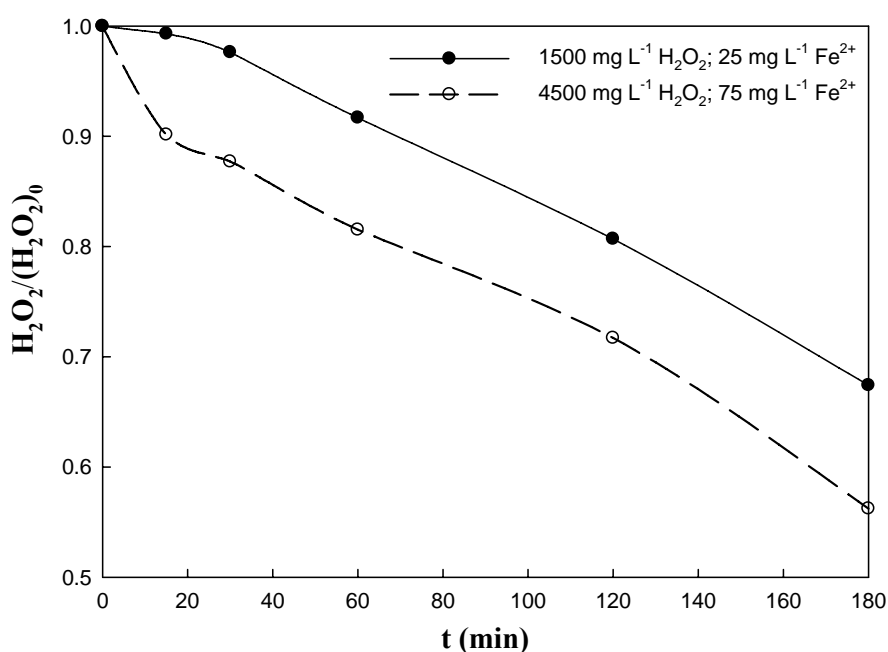


Figura 15 - Variação da concentração de peróxido de hidrogénio durante o tratamento do efluente farmacêutico por processo foto-Fenton (Solar Box; Volume = 75 mL; pH = 2.8; T = 298-308 K).

A quantificação da decomposição do H_2O_2 é útil, pois, durante o processo foto-Fenton, quando a concentração de H_2O_2 no meio deixa de ser consumida, significa que a reacção poderá estar a ser limitada pelo ferro, ou seja, o ferro presente encontra-se complexado e, portanto, indisponível para reagir com o H_2O_2 , o que não acontece nestes ensaios.

Ao fim de 180 minutos o H_2O_2 ainda se encontra em reacção, demonstrando que a decomposição de peróxido de hidrogénio não foi completa. Os resultados da decomposição de peróxido de hidrogénio, estão registados na Tabela 11.

Tabela 11 – Resultados dos ensaios de UV-Vis/ H_2O_2 / Fe^{2+} (foto-Fenton) na decomposição de H_2O_2 .

Pressão	Temperatura (K)	Radiação	Fe^{2+} (mg L ⁻¹)	H_2O_2 (mg L ⁻¹)	Decomposição H_2O_2 após 180 min (%)
Atmosférica	298-308	UV-Vis	25	1500	33
		UV-Vis	75	4500	44

Da análise da Tabela 11, podemos observar um consumo de H_2O_2 mais reduzido para o primeiro ensaio, 33%, (concentração de $\text{H}_2\text{O}_2 = 1500 \text{ mg L}^{-1}$ e concentração de $\text{Fe}^{2+} = 25 \text{ mg L}^{-1}$) e 44% para o segundo ensaio (concentração de $\text{H}_2\text{O}_2 = 4500 \text{ mg L}^{-1}$ e concentração de $\text{Fe}^{2+} = 75 \text{ mg L}^{-1}$).

Observa-se que os resultados de decomposição do H_2O_2 são coerentes com os obtidos na remoção do TOC, mas não na remoção da CQO. Analisando a Figura 15 e Tabela 11, verifica-se maior consumo de H_2O_2 para o segundo ensaio (44%), o que corresponde em termos de remoção de TOC a maior remoção analogamente para o mesmo ensaio.

Realizando uma análise comparativa, entre os processos estudados até este ponto, WAO/CWAO, UV-Vis, UV-Vis/ H_2O_2 e UV-Vis/ H_2O_2 / Fe^{2+} (foto-Fenton) o destaque é atribuído ao último processo estudado, foto-Fenton, que obteve 58% em termos de remoção de TOC. Relativamente à cor, no final do processo foto-Fenton, verificou-se que o castanho-escuro do efluente tinha desaparecido, visualizando-se um castanho muito claro.

3.2.4 UV-Vis/TiO₂

Num novo ensaio testou-se a utilização do catalisador TiO₂ (P-25 Degussa) em conjunto com a radiação UV-Vis, uma vez que já se tinha testado a combinação UV-Vis com várias concentrações de H₂O₂ e os resultados não foram melhores. Optou-se então por testar este processo, no sentido de verificar se a adição de catalisadores, como o TiO₂, incrementava eficiência à UV-Vis. O resultado obtido encontra-se na Figura 16.

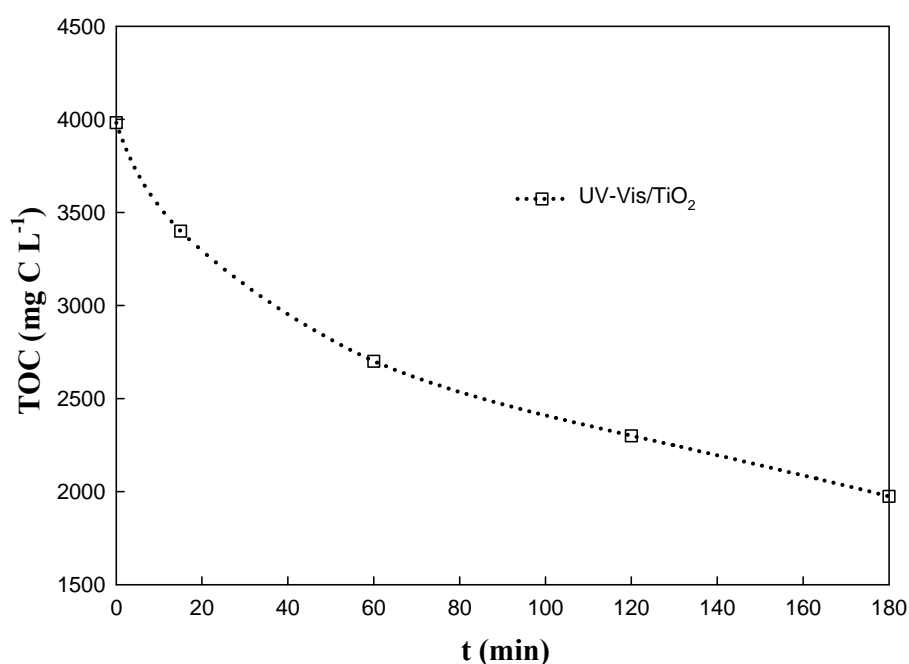


Figura 16 - Variação da concentração de carbono orgânico total durante o tratamento do efluente farmacêutico por processo UV-Vis/TiO₂ (Solar Box; Volume = 75 mL; pH = 2.8; TOC₀ = 4500 mg L⁻¹; T = 298-308 K).

Da análise à Figura 16, é possível observar uma diminuição progressiva da concentração de TOC ao longo da reacção, o que demonstra ter havido boa mineralização no efluente. Na Tabela 12 regista-se a remoção de TOC por UV-Vis/TiO₂, após 180 minutos de reacção (50%). É de facto um bom resultado, mas que não vai ao encontro do objectivo deste ensaio, a adição de TiO₂ não incrementou eficiência à radiação UV-Vis, pois esta sem a adição de qualquer catalisador, como já foi referido, obteve remoção de TOC de 53%.

Tabela 12 – Resultado do ensaio de UV-Vis/TiO₂.

Pressão	Temperatura (K)	Radiação	TiO ₂ (mg L ⁻¹)	Remoção TOC após 180 min (%)
Atmosférica	298-308	UV-Vis	1000	50

3.2.5 UV e UV/TiO₂

Nesta parte do trabalho foram realizados dois ensaios experimentais de degradação do efluente farmacêutico por meio de radiação UV e radiação UV na presença de TiO₂ (P-25 Degussa). A capacidade de degradação pode ser aumentada através da utilização de materiais semicondutores, neste caso TiO₂. O processo fotocatalítico heterogêneo é iniciado por acção da irradiação do semicondutor com a luz UV. Os resultados obtidos nos ensaios realizados são apresentados na Figura 17.

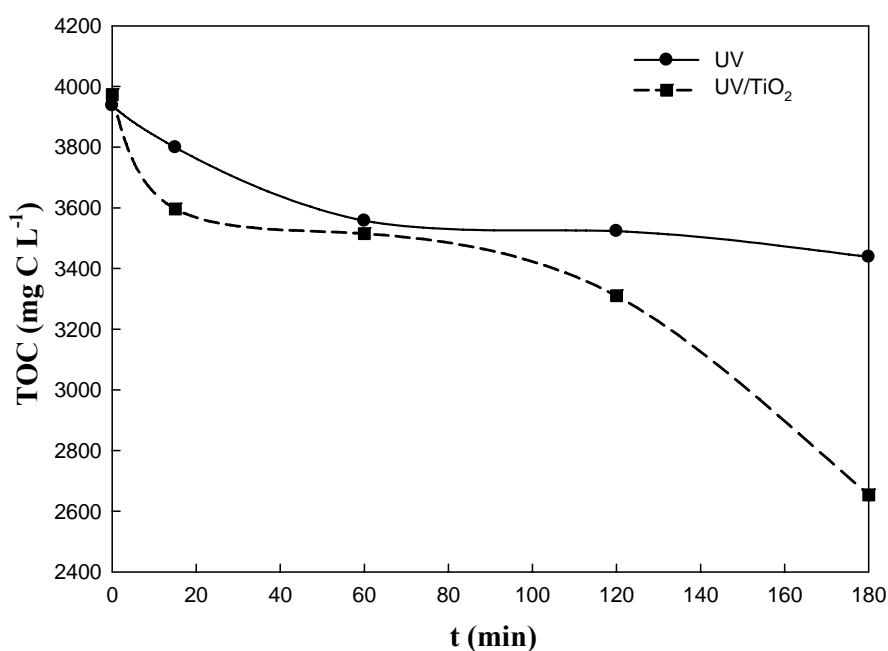


Figura 17 – Remoção do teor em carbono orgânico total obtido pelos processos UV e UV/TiO₂ para o efluente farmacêutico em estudo.

Analisando a Figura 17 observa-se, no ensaio com a utilização da radiação UV, que o TOC decresce durante os primeiros 60 minutos, estabilizando para tempos superiores, até os 180 minutos, fim da reacção. Para o ensaio, UV/TiO₂, verifica-se decrescimento acentuado do TOC durante os primeiros 15 minutos, estabilizando até o minuto 60, a partir deste momento torna a decrescer acentuadamente, até ao fim da reacção.

A radiação UV é capaz de decompor algumas moléculas orgânicas pela ruptura de ligações e ser responsável pela geração de radicais, mas geralmente ocorre a uma taxa muito baixa [83], o que de facto é possível verificar pela observação da Figura 17. Os resultados obtidos sugerem que existem compostos orgânicos intermediários, resultantes da

mineralização, que persistem no efluente. Na Tabela 13 apresentam-se os valores de remoção de TOC para os 2 ensaios realizados, após 180 minutos de reacção.

Tabela 13 – Resultados dos ensaios de UV e UV/TiO₂.

Pressão	Temperatura (K)	Radiação	TiO ₂ (mg L ⁻¹)	Remoção TOC após 180 min (%)
Atmosférica	298-308	UV	-	13
		UV	1000	33

A adição de TiO₂ à radiação UV (UV/TiO₂) forneceu um claro aumento na remoção de TOC comparando com a radiação UV (Tabela 13) atingindo os 33% na remoção de TOC.

Neste último ensaio, analisando novamente a Figura 17, observa-se que existe um rápido decréscimo na concentração de TOC, até aos 15 minutos, o que demonstra uma mineralização rápida, mas que se mantém constante até aos 60 minutos. Aos 180 minutos a taxa de mineralização mantém sensivelmente a mesma taxa que a remoção inicial, evidenciando que a reacção não estará finalizada e que a remoção de TOC aumentaria se fosse considerada um tempo de reacção superior.

Comparando os resultados obtidos, por este processo, onde os ensaios foram realizados com radiação UV, com os já discutidos nos pontos anteriores, o processo que continua com melhor desempenho é o foto-Fenton (concentração de H₂O₂ = 4500 mg L⁻¹ e concentração de Fe²⁺ = 75 mg L⁻¹), a remoção de TOC, foi de 58%.

Utilizando a radiação UV, o melhor resultado verifica-se no ensaio UV/TiO₂, a remoção de TOC é de 33%, melhor apenas que o ensaio CWAO utilizando como catalisador Pt/CX, onde o resultado foi de 27%. Os melhores resultados obtidos recaem sobre os processos que utilizaram radiação UV-Vis, foto-Fenton, UV-Vis e UV-Vis/H₂O₂. Nos processos que utilizam a radiação UV, a cor do efluente no final da reacção também melhorou, observando-se castanho muito claro.

3.2.6 UV-Vis , UV-Vis/TiO₂ e Ausência radiação com o Efluente Diluído

Com o objectivo de aumentar a percentagem de degradação dos melhores processos estudados, foi testado o efluente farmacêutico diluído 10X, utilizando UV-Vis, UV-Vis/TiO₂ e um ensaio na ausência de radiação, onde o gobelé estava totalmente coberto por papel de alumínio e sem qualquer adição de catalisador, apenas o efluente diluído. Na Figura 18, apresentam-se os resultados obtidos nestes ensaios.

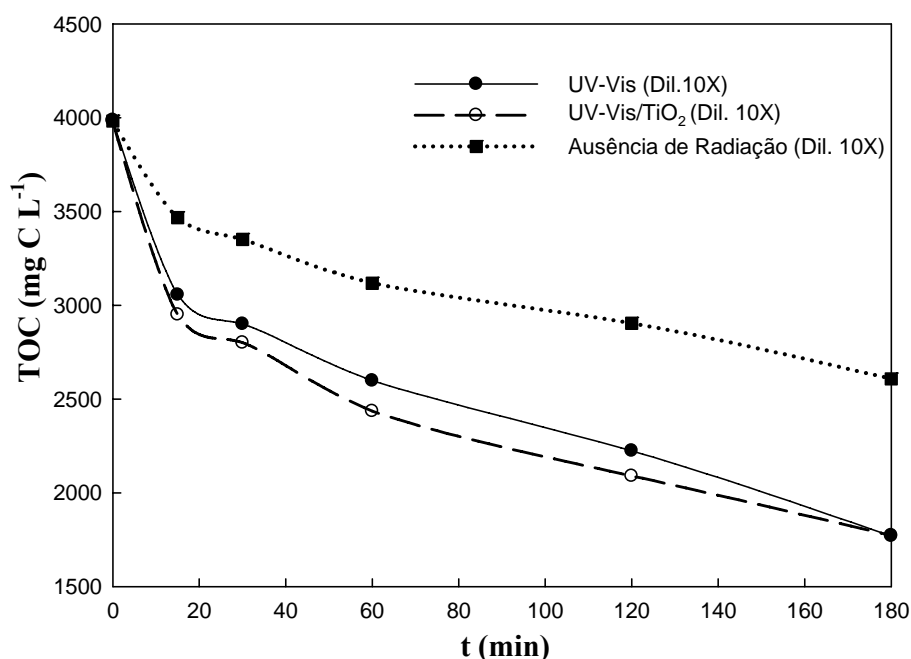


Figura 18 - Variação da concentração de carbono orgânico total durante o tratamento do efluente farmacêutico (diluição 10X) por processo UV-Vis, UV-Vis/TiO₂ e na ausência de radiação (Solar Box; Volume = 75 mL; pH = 2.8; TOC₀ = 4500 mg L⁻¹; T = 298-308 K).

Analisando a Figura 18, verifica-se que a evolução da remoção TOC nos ensaios UV-Vis e UV-Vis/TiO₂ é similar ao longo do tempo, decrescem acentuadamente durante os primeiros 15 minutos de reacção destacando-se do ensaio com ausência de radiação. A partir desse tempo, continua a remoção de TOC a decrescer em todos os ensaios, mas de uma forma menos acentuada, sendo ainda menos para o ensaio na ausência de radiação.

Comparando os resultados obtidos em todos os ensaios, verifica-se que os ensaios UV-Vis e UV-Vis/TiO₂ apresentam praticamente a mesma remoção de TOC.

Na Tabela 14 compilam-se os valores de remoção TOC obtidos no final da reação, verificando-se que a maior mineralização de efluente foi conseguida no ensaio com UV-Vis (56%). Uma vez mais, a radiação UV-Vis, mostra ser o melhor processo, confirmando o resultado obtido com o efluente bruto (53%, remoção TOC).

Tabela 14 – Resultados dos ensaios (efluente diluído 10X) de UV-Vis, UV-Vis/TiO₂ e Ausência de radiação.

Pressão	Temperatura (K)	Radiação	TiO ₂ (mg L ⁻¹)	Remoção TOC após 180 min (%)
		-	-	34
Atmosférica	298-308	UV-Vis	1000	55
		UV-Vis	-	56

O ensaio com UV-Vis/TiO₂ apresenta uma melhoria significativa considerando o efluente diluído, com 55% na remoção de TOC, mais 5%, comparando-a com o ensaio realizado com o efluente sem diluição.

Contudo, no ensaio na ausência de radiação observa-se que a remoção de TOC obtida não é desprezável, pois sem qualquer tipo de adição ao efluente e sem qualquer tipo de radiação a incidir, se obtém um grau de mineralização de 34%. A remoção dos compostos recalcitrantes, poderá estar relacionada com “Air Stripping”, o fluxo de ar que entra continuamente durante a reação, provoca borbulhamento e liberta os compostos voláteis que se encontram dissolvidos no líquido e por arrastamento com o ar, são removidos para a atmosfera.

Relativamente à cor, o ensaio com ausência de radiação, conseguiu pequena remoção de cor, mas continuando escuro o efluente. Onde se verifica melhoria significativa são nos outros dois ensaios, onde conseguem eliminar o castanho-escuro, tornando-se num efluente mais claro.

3.2.7 Resumo Geral dos Resultados Obtidos

Nesta secção de modo a permitir uma conclusão geral sobre o melhor processo, é apresentada a Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados obtidos em todos os ensaios experimentais.

AOP	Ensaio	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	TiO ₂ (mg L ⁻¹)	Remoção TOC após 180 min (%)
WAO	WAO	-	-	-	21
CWAO (CXorig)	CWAO (CXorig)	-	-	-	18
CWAO (Pt/CX)	CWAO (Pt/CX)	-	-	-	27
UV-Vis	UV-Vis	-	-	-	53
UV-Vis/H ₂ O ₂	UV-Vis	500	-	-	52
UV-Vis/H ₂ O ₂	UV-Vis	1000	-	-	50
UV-Vis/H ₂ O ₂	UV-Vis	1500	-	-	48
UV-Vis/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	UV-Vis	1500	25	-	54
UV-Vis/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	UV-Vis	4500	75	-	58
UV-Vis/TiO ₂	UV-Vis	-	-	1000	50
UV	UV	-	-	-	13
UV/TiO ₂	UV	-	-	1000	33
UV-Vis*	UV-Vis*	-	-	-	56
UV-Vis/TiO ₂ *	UV-Vis*	-	-	1000	55
Ausência de Radiação*	Ausência de Radiação*	-	-	-	34

*Efluente diluído 10X.

Como se pode observar, estão compilados na Tabela 15, todos os resultados obtidos na remoção de TOC, relativamente aos ensaios experimentais realizados e como já foi anteriormente possível verificar o que obteve maior remoção de TOC, foi o processo de foto-Fenton (concentração de H₂O₂ = 4500 mg L⁻¹ e concentração de Fe²⁺ = 75 mg L⁻¹) com 58%.

4 .Conclusões

Apresentam-se neste capítulo as principais conclusões resultantes deste estudo, que incidiu sobre o tratamento de um efluente da indústria farmacêutica por processos avançados de oxidação. A água residual usada no estudo contém uma elevada carga de matéria orgânica e inorgânica. Portanto esta água residual industrial pode causar sérios perigos no meio ambiente se forem efectuadas descargas directamente sem um tratamento adequado.

A degradação do efluente da indústria farmacêutica foi investigada aplicando vários processos de oxidação avançados, WAO, CWAQ, UV-Vis, UV-Vis/H₂O₂, foto-Fenton (UV-Vis/H₂O₂/Fe²⁺), UV-Vis/TiO₂, UV e UV/TiO₂.

Não foi atingida a mineralização completa em nenhum dos processos estudados no intervalo de tempo seleccionado (180 min), mas esse não era tão pouco o objectivo do estudo. Pretendia-se desenvolver um portfólio de possibilidades para numa fase posterior explorar o tratamento integrado do efluente em causa.

Os resultados obtidos podem ser ordenados pela sua eficiência de remoção de TOC: UV-Vis/H₂O₂/Fe²⁺ (foto-Fenton) >> UV-Vis (dil. 10X) >> UV-Vis/TiO₂ (dil. 10X) >> UV-Vis >> UV-Vis/TiO₂ ± UV-Vis/H₂O₂ >> Ausência de radiação (efluente dil. 10X.) >> UV/TiO₂ >> WAO/CWAQ >> UV.

O limite de remoção TOC dos processos WAO/CWAQ, cifrou-se nos 27%.

Utilizando o processo UV-Vis e UV-Vis/H₂O₂, a adição de H₂O₂ provocou uma diminuição na remoção de TOC, diminuindo e limitando a eficiência do processo. Com a radiação UV-Vis obteve-se uma remoção de 53%, enquanto, com a adição de diferentes concentrações de H₂O₂ (500, 1000, 1500 mg L⁻¹), o melhor resultado foi de 52%, para 500 mg L⁻¹ de H₂O₂. Adicionando TiO₂ à radiação UV-Vis, foi possível também obter remoção de TOC de 50%.

Nos ensaios de foto-Fenton, além da remoção de TOC, foram acompanhados os resultados de remoção da CQO e a decomposição de H₂O₂ ao longo da reacção. Este foi o processo que obteve melhores resultados, removendo 58% do TOC, utilizando maiores quantidades de H₂O₂, 4500 mg L⁻¹ e Fe²⁺, 75 mg L⁻¹. Na remoção de CQO, obteve-se 62%, mas utilizando menores quantidades de H₂O₂, 1500 mg L⁻¹ e Fe²⁺, 25 mg L⁻¹.

Os processos UV e UV/TiO₂ foram incapazes de gerar remoção de TOC superior a 33%. Com a diluição do efluente real (10X), foram obtidos bons resultados na remoção de TOC, 56% para UV-Vis, 55% para UV-Vis/TiO₂ e 34% para o ensaio na ausência de radiação.

Os processos oxidativos aplicados que envolveram UV-Vis e foto-Fenton, foram aqueles que obtiveram melhores resultados, os quais, em geral, são de menores custos e de mais fácil aplicação devido aos requisitos menos exigentes de pressão e temperatura ambiente, nas condições de operação usadas neste trabalho.

5 .Propostas Trabalho Futuro

Algumas sugestões para desenvolvimentos futuros do trabalho incluem:

- a. Realização de novos ensaios experimentais de foto-Fenton de modo a otimizar os parâmetros do processo, uma vez que foi o que obteve melhor resultados;
- b. Realizar testes de biodegradabilidade e toxicidade, de modo a verificar a possibilidade de acoplar com tratamento biológico;
- c. Desenvolver modelos cinéticos e propor mecanismos de reacção que expliquem de que forma os catalisadores/materiais catalíticos intervêm nas reacções de mineralização através de parâmetros globais como o TOC;
- d. Acompanhar/Compreender mecanismos na degradação do efluente e detectar os intermediários formados no decorrer da reacção, de forma a tentar compreender a composição do efluente e otimizar o processo;
- e. Desenvolver estudos mecanísticos, usando um efluente secundário menos concentrado.

6 .Referências

-
- [1] Dalrymple, O.K., Yeh, D.H., and Trotz, M.A., *Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2007. **82**(2): p. 121-134.
- [2] Fent, K., Weston, A.A., and Caminada, D., *Ecotoxicology of human pharmaceuticals*. Aquatic Toxicology, 2006. **76**(2): p. 122-159.
- [3] Melo, S.A.S., Trovó, A.G., Bautitz, I.R., Nogueira, R.F.P., *Degradação de Fármacos Residuais por Processos Oxidativos Avançados* Química Nova, 2009. **32**(1): p. 188-197.
- [4] Fatta, D., Achilleos, A., Nikolaou, A., Meriç, S., *Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2007. **26**(6): p. 515-533.
- [5] Hua, W., Bennett, E.R., and Letcher, R.J., *Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada*. Water Research, 2006. **40**(12): p. 2259-2266.
- [6] Kümmerer, K., *Pharmaceuticals in the Environment*. Environment and Resources, 2010. **35**: p. 57-75.
- [7] Balcioglu, I. and Ötoker, M., *Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O_3 and O_3/H_2O_2 processes*. Chemosphere, 2003. **50**(1): p. 85-95.
- [8] Almeida, E., Assalin, M.R., Rosa, M.A., Durán, N., *Wastewater treatment by oxidation with ozone*. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio, 2004. **27**(5): p. 818-824.
- [9] Zuccato, E., Calamari, D., Natangelo, M., Fanelli, R., *Presence of therapeutic drugs in the environment*. The Lancet, 2000. **355**(9217): p. 1789-1790.
- [10] Madureira, T.V., Barreiro, J.C., Rocha, M.J., Rocha, E., Cass, Q.B., Tiritan, M.E., *Spatiotemporal distribution of pharmaceuticals in the Douro River estuary (Portugal)*. Science of the Total Environment, 2010. **408**(22): p. 5513-5520.
- [11] Conley, J.M., Symes, S.J., Schorr, M.S., Richards, S.M., *Spatial and temporal analysis of pharmaceutical concentrations in the upper Tennessee River basin*. Chemosphere, 2008. **73**(8): p. 1178-1187.
- [12] Miao, X.S. and Metcalfe, C.D., *Determination of Carbamazepine and Its Metabolites in Aqueous Samples Using Liquid Chromatography–Electrospray Tandem Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry, 2003. **75**(15): p. 3731-3738.
- [13] Moldovan, Z., *Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania*. Chemosphere, 2006. **64**(11): p. 1808-1817.
- [14] Öllers, S., Singer, H.P., Fassler, P., Müller, S.R., *Simultaneous quantification of neutral and acidic pharmaceuticals and pesticides at the low-ng/l level in surface and waste water*. Journal of Chromatography A, 2001. **911**(2): p. 225-234.

-
- [15] Heberer, T., *Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water*. Journal of Hydrology, 2002. **266**(3-4): p. 175-189.
- [16] Felizzola, F.J. and Chiron, S., *Occurrence and distribution of selected antibiotics in a small Mediterranean stream (Arc River, Southern France)*. Journal of Hydrology, 2009. **364**(1-2): p. 50-57.
- [17] Daneshvar, A., Svanfelt, J., Kronberg, L., Prévost, M., Weyhenmeyer, G.A., *Seasonal variations in the occurrence and fate of basic and neutral pharmaceuticals in a Swedish river-lake system*. Chemosphere, 2010. **80**(3): p. 301-309.
- [18] Fick, J., Soderstrom, H., Lindberg, R.H., Phan, C., Tysklind, M., Larsson, D.G.J., *Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2009. **28**(12): p. 2522-2527.
- [19] Larsson, D.G.J., Pedro, C., Paxeus, N., *Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **148**(3): p. 751-755.
- [20] Benotti, M.J. and Brownawell, B.J., *Microbial degradation of pharmaceuticals in estuarine and coastal seawater*. Environmental Pollution, 2009. **157**(3): p. 994-1002.
- [21] Pérez-Estrada, L.A., Malato, S., Gernjak, W., Agüera, A., Thurman, E.M., Ferrer, I. and Fernández-Alba, A.R., *Photo-Fenton Degradation of Diclofenac: Identification of Main Intermediates and Degradation Pathway*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(21): p. 8300-8306.
- [22] Buffle, M.O., Shumacher, J., Salhi, E., Jekel, M., Gunten, U.V., *Measurement of the initial phase of ozone decomposition in water and wastewater by means of a continuous quench-flow system: Application to disinfection and pharmaceutical oxidation*. Water Research, 2006. **40**(9): p. 1884-1894.
- [23] Halling-Sørensen, B., Nielsen, S.N., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Lützholt, H.C.H., Jørgensen, S.E., *Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review*. Chemosphere, 1998. **36**(2): p. 357-393.
- [24] Bredhult, C., Bäcklin, B.-M., Olovsson, M., *Effects of some endocrine disruptors on the proliferation and viability of human endometrial endothelial cells in vitro*. Reproductive Toxicology, 2007. **23**(4): p. 550-559.
- [25] Sheldon, R.A., *The E Factor: fifteen years on*. Green Chemistry, 2007. **9**(12): p. 1261-1384.
- [26] Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D., *Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes*. Environment International, 2009. **35**(2): p. 402-417.
- [27] Melero, J.A., Martínez, F., Botas, J.A., Molina, R., Pariente, M.F., *Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation systems for the treatment of an industrial pharmaceutical wastewater*. Water Research, 2009. **43**(16): p. 4010-4018.

- [28] Alaton, I.A., and Balcioglu, I.A., *Biodegradability Assessment of Ozonated Raw and Biotreated Pharmaceutical Wastewater*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2002. **43**(4): p. 0425-0431.
- [29] Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., *Photochemical processes for water treatment*. Chemical Reviews, 1993. **93**(2): p. 671-698.
- [30] Nogueira, R.F.P., Trovó, A.G., Silva, M.R.A., Villa, R.D., Oliveira, M.C., *Fundaments and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes*. Química Nova, 2007. **30**(2): p. 400-408.
- [31] Skoumal, M., Cabot, P.L., Centellas, F., Arias, C., Rodríguez, R.M., Garrido, J.A., Brillas, E., *Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe^{2+} , Cu^{2+} and UVA light*. Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **66**(3-4): p. 228-240.
- [32] Saritha, P., Aparna, C., Himabindu, V., Anjaneyulu, Y., *Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **149**(3): p. 609-614.
- [33] Kusic, H., A. Bozic, L., Koprivanac, N., *Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization*. Dyes and Pigments, 2007. **74**(2): p. 380-387.
- [34] Alaton, I.A., Teksoy, S., *Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity*. Dyes and Pigments, 2007. **73**(1): p. 31-39.
- [35] Nogueira, R.F.P., Jardim, W.F., *Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications*. Química Nova, 1998. **21**(1): p. 69-72.
- [36] Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S.A., Poullos, I., Mantzavinos, D., *Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2008. **83**(6): p. 769-776.
- [37] Sirés, I., Arias, C., Cabot, P.L., Centellas, F., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Brillas, E., *Degradation of clofibric acid in acidic aqueous medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton*. Chemosphere, 2007. **66**(9): p. 1660-1669.
- [38] Murugananthan, M., Yoshihara, S., Rakuma, T., Uehara, N., Shirakasri, T., *Electrochemical degradation of 17[beta]-estradiol (E2) at boron-doped diamond (Si/BDD) thin film electrode*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(9): p. 3242-3249.
- [39] Centi, G., Perathoner, T., Torre, T., Verduna, M.G., *Catalytic wet oxidation with H_2O_2 of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts*. Catalysis Today, 2000. **55**(1-2): p. 61-69.
- [40] Zrnčević, S. and Gomzi, Z., *CWPO: An Environmental Solution for Pollutant Removal from Wastewater*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(16): p. 6110-6114.

- [41] Quintanilla, A., Menéndez, N., Tornero, J., Casas, J.A., Rodríguez, J.J., *Surface modification of carbon-supported iron catalyst during the wet air oxidation of phenol: Influence on activity, selectivity and stability*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **81**(1-2): p. 105-114.
- [42] Catrinescu, C., Teodosiu, C., Macoveanu, M., Míche-Brendlé, J., Dred, R.C., *Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite*. Water Research, 2003. **37**(5): p. 1154-1160.
- [43] Valkaj, K.M., Katovic, A., Zrnčević, S., *Investigation of the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over different types of Cu/ZSM-5 catalyst*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **144**(3): p. 663-667.
- [44] Massa, P., Dafinov, A., Cabello, F.M., Fenoglio, R., *Catalytic wet peroxide oxidation of phenolic solutions over Fe_2O_3/CeO_2 and WO_3/CeO_2 catalyst systems*. Catalysis Communications, 2008. **9**(7): p. 1533-1538.
- [45] Neamtu, M., Zaharia, C., Catrinescu, C., Yediler, A., Macoveanu, M., Kettrup, A., *Fe-exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H-EXL*. Applied Catalysis B: Environmental, 2004. **48**(4): p. 287-294.
- [46] Liu, Y. and Sun, D., *Effect of CeO_2 doping on catalytic activity of $Fe_2O_3/[\gamma]-Al_2O_3$ catalyst for catalytic wet peroxide oxidation of azo dyes*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **143**(1-2): p. 448-454.
- [47] Melero, J.A., Calleja, G., Martínez, F., Molina, R., *Nanocomposite of crystalline Fe_2O_3 and CuO particles and mesostructured SBA-15 silica as an active catalyst for wet peroxide oxidation processes*. Catalysis Communications, 2006. **7**(7): p. 478-483.
- [48] Massa, P., Ivorra, F., Havre, P., Cabello, F.M., Fenoglio, R., *Catalytic wet air oxidation of phenol aqueous solutions by 1% Ru/ $CeO_2-Al_2O_3$ catalysts prepared by different methods*. Catalysis Communications, 2007. **8**(3): p. 424-428.
- [49] Mishra, V.S., Mahajani, V.V., Joshi, J.B., *Wet Air Oxidation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995. **34**(1): p. 2-48.
- [50] Luck, F., *Wet air oxidation: past, present and future*. Catalysis Today, 1999. **53**(1): p. 81-91.
- [51] Levec, J. and Pintar, A., *Catalytic wet-air oxidation processes: A review*. Catalysis Today, 2007. **124**(3-4): p. 172-184.
- [52] Gomes, H.T., *Oxidação Catalítica por Via Húmida de Poluentes Orgânicos* [Tese de Doutorado]. Universidade do Porto, 2002(FEUP): p. 20-24.
- [53] Katzer, J.R., Ficke, H.H., Sadana, A., *An Evaluation Aqueous Phase Catalytic Oxidation*. Journal of Water Pollution Control Federation, 1976. **48**(5): p. 920-933.

- [54] Gotvajn, A.Z., Zagorc-Koncan, J., Tisler, T., *Pretreatment of Highly Polluted Pharmaceutical Waste Broth by Wet Air Oxidation*. Journal of Environmental Engineering, 2007. **133**(1): p. 89-94.
- [55] Mantzavinos, D., Hellenbrand, R., Livingston, A.G., Metcalfe, I.A., *Catalytic wet oxidation of p-coumaric acid: Partial oxidation intermediates, reaction pathways and catalyst leaching*. Applied Catalysis B: Environmental, 1996. **7**(3-4): p. 379-396.
- [56] Fortuny, A., Font, J., Fabregat, A., *Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. **19**(3-4): p. 165-173.
- [57] Garcia, J., Gomes, H.T., Serp, Ph., Kalck, Ph., Figueiredo, J.L., Faria, J.L., *Carbon nanotube supported ruthenium catalysts for the treatment of high strength wastewater with aniline using wet air oxidation*. Carbon, 2006. **44**(12): p. 2384-2391.
- [58] Gomes, H.T., Serp, P., Kalck, P., Figueiredo, J.L., Faria, J.L., *Carbon supported platinum catalysts for catalytic wet air oxidation of refractory carboxylic acids*. Topics in Catalysis, 2005. **33**(1): p. 59-68.
- [59] Ding, Z.Y., Frisch, M.A., Li, L., Gloyna, E.F., *Catalytic Oxidation in Supercritical Water*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996. **35**(10): p. 3257-3279.
- [60] Gomes, H.T., Samant, P.V., Serp, P., Kalck, P., Figueiredo, J.L., Faria, J.L., *Carbon nanotubes and xerogels as supports of well-dispersed Pt catalysts for environmental applications*. Applied Catalysis B: Environmental, 2004. **54**(3): p. 175-182.
- [61] Gomes, H.T., Machado, B.F., Ribeiro, A., Moreira, I., Rosário, M., Silva, A.M.T., Figueiredo, J.L., Faria, J.L., *Catalytic properties of carbon materials for wet oxidation of aniline*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **159**(2-3): p. 420-426.
- [62] Suarez-Ojeda, M.E., Stuber, F., Fortuny, A., Fabregat, A., Carrera, J., Font, J., *Catalytic wet air oxidation of substituted phenols using activated carbon as catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **58**(1-2): p. 105-114.
- [63] Auer, E., Freund, A., Pietsch, J., Tacke, T., *Carbons as supports for industrial precious metal catalysts*. Applied Catalysis A: General, 1998. **173**(2): p. 259-271.
- [64] Rodríguez-Reinoso, F., *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis*. Carbon, 1998. **36**(3): p. 159-175.
- [65] Machado, B.F., Gomes, H.T., Serp, P., Kalck, P., Figueiredo, J.L., Faria, J.L., *Carbon xerogel supported noble metal catalysts for fine chemical applications*. Catalysis Today, 2010. **149**(3-4): p. 358-364.
- [66] Silva, A.M.T., Machado, B.F., Figueiredo, J.L., Faria, J.L., *Controlling the surface chemistry of carbon xerogels using HNO₃-hydrothermal oxidation*. Carbon, 2009. **47**(7): p. 1670-1679.

- [67] Andrew, L.S.C., Eaton, D., Greenberg, A.E., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 16th ed., American Public Health Association, Washington, 1985.
- [68] Ternes, T.A., *Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers*. Water Research, 1998. **32**(11): p. 3245-3260.
- [69] Job, N., Pirard, R., Marien, J., Pirard, J.P., *Porous carbon xerogels with texture tailored by control during sol-gel process*. Carbon, 2004. **42**(3): p.619-628.
- [70] Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(2): p.309-319.
- [71] Rodriguez-Reinoso, F., Martin-Martinez, J.M., Prado-Burguete, C., McEnaney, B., *A standard adsorption-isotherm for the characterization of activated carbons*. Journal Physical Chemistry, 1987. **91**(3): p.515-516.
- [72] Clark, H.C., Manzer, L.E., *Reactions of (π -1,5-cyclooctadiene) organoplatinum (II) compounds and the synthesis of perfluoroalkylplatinum complexes*. Journal. Organometallic Chemistry, 1973. **59** (1): p.411-428.
- [73] Machado, B.F., Gomes, H.T., Serp, P., Kalck, P., Figueiredo, J.L., Faria, J.L., *Carbon xerogel supported noble metal catalysts for fine chemical applications*. Catalysis Today, 2010. **149**(3-4): p.358-364.
- [74] Ketchie, W.C., Fang, Y.L., Wong, M.S., Murayama, M, Davis, R.J., *Influence of gold particle size on the aqueous-phase oxidation of carbon monoxide and glycerol*. Journal of Catalysis, 2007. **250**(1): p.94-101.
- [75] Silva, C.S.C.G., *Processos Avançados de Oxidação Fotoquímica na Descoloração de soluções aquosas fortemente coradas*. [Tese de Mestrado].Universidade do Porto, 2003 (FEUP):p. 43,51.
- [76] Schmidt, R., Stöcker, M., Hansen, E., Akporiaye, D., Ellestad, O., *MCM-41: a model system for adsorption studies on mesoporous materials*. Microporous Materials, 1995. **3**(4-5): p.443 - 448.
- [77] Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., Órfão, J.J.M., *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. Carbon, 1999. **37**(9): p.1379.
- [78] Schrank, S.G., José, H.J., Moreira, R.F.P.M., Schröder H. Fr., *Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters*. Chemosphere, 2005. **60**(5): p.644-655.

- [79] Beltrán, F.J., González M., Gonzales, J.F., *Industrial wastewater advanced oxidation. Part I. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide*, Water Research, 1997. **31**(10): p.2405-2414.
- [80] McGinnis, B.D., Adams, V. D., Milddlebrooks, E.J., *Degradation of ethylene glycol in photo Fenton systems*, Water Research, 2000. **34**(8): p. 2346-2354.
- [81] Torrades, F., Perez, M., Mansilla, H.D., Peral, J., *Experimental design of Fenton and photo Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents*. Chemosphere, 2003. **53**(10): p.1211-1220.
- [82] Benítez, F.J., Real, F.J., Acero, J.L., Roldán, G., *Removal of selected pharmaceuticals in waters by photochemical processes*, Journal Chemical Technology. Biotechnology, 2009. **84**(8): p.1186-1195.
- [83] Goi, A., Trapido, M., *Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for degradation of nitrophenols: a comparative study*. Chemosphere, 2002. **46**(6): p.913-922.

7. Anexos

7.1 Anexo I – Esquema do Sistema de Reacção WAO/CWAO

Os ensaios de oxidação por via húmida e oxidação catalítica por via húmida, realizaram-se num reactor de alta pressão (Parr Instrument Company, USA Mod. 4564) com 160 mL de capacidade. A figura 19 apresenta o esquema da instalação utilizada.

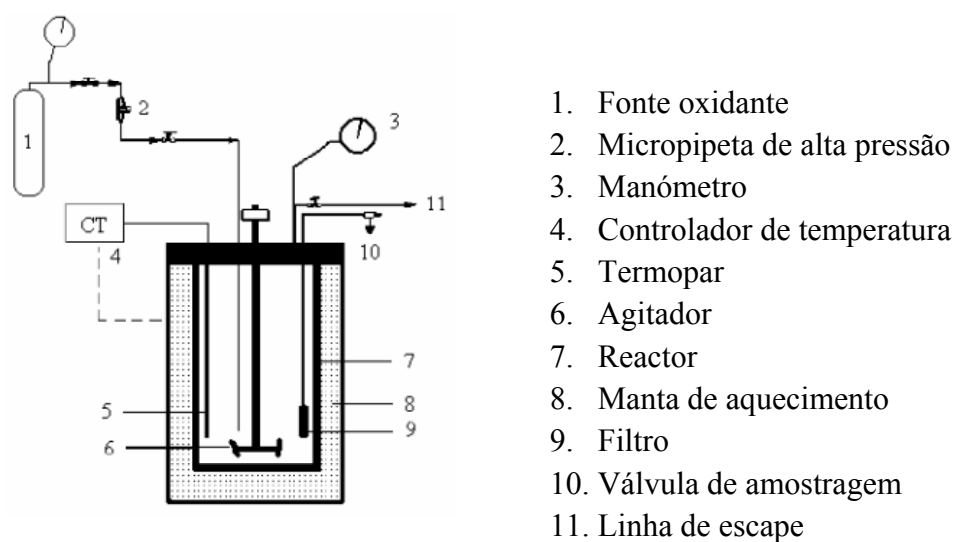


Figura 19 – Esquema do sistema de reacção para WAO/CWAO.

7.2 Anexo II – Esquema do Sistema de Reacção SolarBox

Os ensaios que utilizaram a radiação UV-Vis, realizaram-se num simulador solar (SolarBox, 1500E, CO.FO.ME.GRATM, Italy) que está representado na Figura 20.

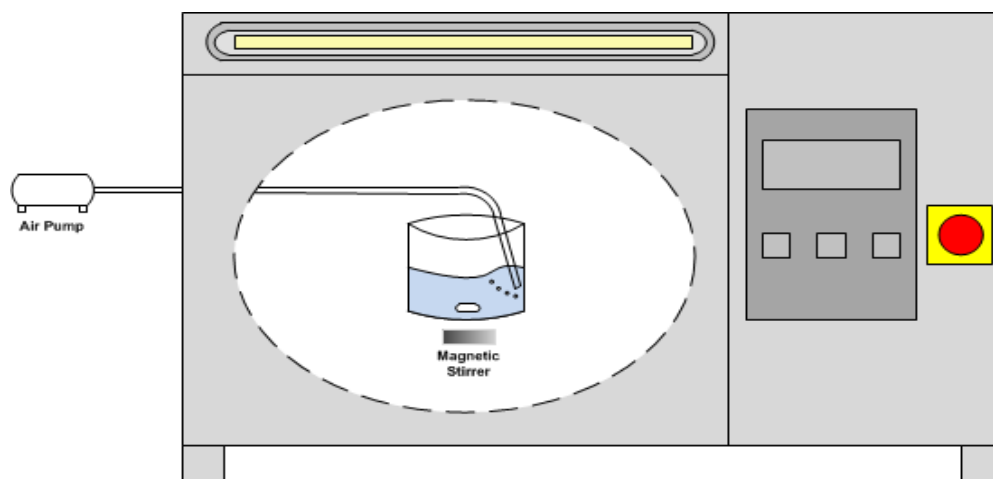


Figura 20 – Esquema do equipamento de reacção para os ensaios que utilizaram radiação UV-Vis.

7.3 Anexo III – Carência Química de Oxigénio

Material

- Digestor de CQO (Termoreactor)
- Tubos de cultura de Borossilicato (16 x 150 mm)
- Pipeta automática (5 mL)
- Pontas de pipeta
- Balões volumétricos (20 mL)

Reagentes

- Solução de digestão de dicromato de potássio, $0.0347 \text{ mol L}^{-1}$:

Adicionar aproximadamente 500 mL de água destilada, 10.216 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Reagente de grau 1, previamente seco a 376 K durante 2h), 167 mL de H_2SO_4 concentrado e 33.3 g de HgSO_4 . Dissolver, deixar arrefecer até à temperatura ambiente, e diluir até 1000 mL.

- Reagente de ácido sulfúrico:

Adicionar Ag_2SO_4 puro, em cristais ou em pó, a ácido sulfúrico concentrado, na proporção de 5.5 g de Ag_2SO_4 para 1 kg de H_2SO_4 . Deixar em repouso um ou dois dias, para dissolver o Ag_2SO_4 .

- Solução-padrão de hidrogenoftalato de potássio (KHP):

Triturar levemente e depois secar em estufa a 393 K, até peso constante, o hidrogenoftalato de potássio ($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$). Dissolver 212.5 mg em água destilada e diluir até 1000 mL. O KHP tem uma CQO teórica de 1.176 mg mg^{-1} , e a solução anterior tem uma CQO teórica de 250 mg L^{-1} . Esta solução é estável durante 3 meses, se for guardada num frigorífico, e se não for visível qualquer desenvolvimento biológico.

Procedimento

- Curva de Calibração

Preparar vários padrões de KHP (consoante a gama de valores de CQO a determinar) e calcular CQO teórico destes padrões.

- Preparação de Digestão

(Ligar previamente o digestor). Para cada um dos tubos de digestão pipetar 2,50 mL de padrão/amostra e 1,50 mL da solução de digestão, agitando um pouco (manter tubo na vertical). Pousar no suporte e adicionar 3,5 mL da solução de ácido sulfúrico, tapar em seguida e agitar com cuidado.

- Digestão

Enxugar os tubos e coloca-los no digestor. Após o final, retirá-los e deixá-los arrefecer (no suporte) à temperatura ambiente.

- Medições

Ligar o espectrofotômetro e esperar que estabilize. Medir a absorvância a 620 nm.

Nota: Poderá ser necessário proceder à diluição das amostras de modo a que o seu valor de CQO se situe dentro dos valores da curva de calibração (100-900 mg O₂ L⁻¹).

Na Figura 21, é possível observar a curva de calibração para a determinação da CQO.

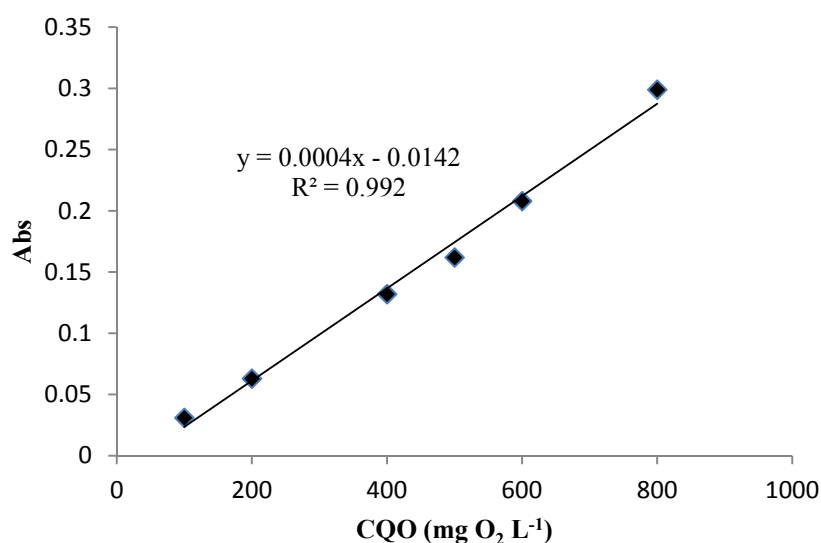


Figura 21 – Curva de calibração para a carência química de oxigénio (CQO).